ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 MAI 1960.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 8 juin au lieu du lundi 6.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX, PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Jacques Bourcart**, élu Membre de la Section de géographie et navigation le 28 mars 1960 en remplacement de M. *Georges Durand-Viel*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques.

M. le Président donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décret du 14 mai 1960, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. **Paul Montel** signale la présence de M. **Siméon Stoïlov**, Membre de l'Académie des sciences de Roumanie, Professeur à l'Université de Bucarest. Il souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Jean Coulomb** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Astronomie par la mort de M. *Georges Darmois*.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 15 mai 1950 et enregistré sous le n° 12.689 est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Médecine et Chirurgie.

La brochure suivante est présentée par M. **Robert Courrier** :

Pierre Curie, sa vie, son œuvre. (*Centième anniversaire de sa naissance*), par Jacques Nicolle.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Contribution à la théorie à interaction non locale de Heitler-Arnous. Application au calcul du moment magnétique anomal du nucléon*, par Yvonne Héno (Thèse, Paris).

2° *Étude des constantes des équilibres isotopiques du deutérium entre l'eau et les hydrures des métalloïdes de la deuxième famille*, par Danièle Marx (Thèse, Paris).

ÉLECTIONS, DÉSIGNATIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Paul Fournier** est élu Correspondant pour la Section de Botanique, en remplacement de M. *Henri Perrier de La Bâthie*, décédé.

M. **André Couder** est désigné pour faire une *Lecture* dans la séance publique solennelle des cinq Académies, le 25 octobre 1960.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CANCÉROLOGIE. — *Activité cancérogène d'hydrocarbures polycycliques dérivés du naphtacène.* Note (*) de MM. **Antoine Lacassagne**, **Nguyen P. Buu-Hoï** et **François Zajdela**.

Avec deux hydrocarbures qui possèdent un noyau naphtacène dans leur molécule, le naphto-[2'.3'-3.4] pyrène et le phénanthro-[2'-3'-3.4] pyrène, on a obtenu la production de sarcomes chez la Souris. Le premier de ces corps, beaucoup plus actif que le second, est présent dans le goudron de fumée de tabac.

De très nombreux hydrocarbures polycycliques, déjà reconnus cancérogènes, se rangent chimiquement dans des catégories structurales très précises; par exemple les groupes de l'anthracène, du pyrène, du phénanthrène, etc. D'autres structures ont été considérées comme défavorables à la cancérogénèse, et, de fait, ne correspondaient jusqu'ici à aucun dérivé actif. C'était le cas du groupe du naphtacène (I), hydrocarbure tétracyclique linéaire, reconnu inactif par plusieurs auteurs [1]; certains de ses dérivés (1.2-benzonaphtacène (II), 1.2-7.8-dibenzonaphtacène (III), naphto-[2'.3'-1.2] naphtacène (IV), avaient également été trouvés totalement dépourvus d'activité oncogénique.

(I) (II)

(III) (IV)

Malgré ces échecs, et en raison de la présence d'hydrocarbures naphtacéniques dans des matériaux biologiquement intéressants [goudron de fumée de tabac [2], produits de la pollution atmosphérique], nous avons recherché l'activité cancérogène de deux dérivés du naphtacène : le naphto-[2'.3'-3.4] pyrène (V) et le phénanthro-[2'.3'-3.4] pyrène (VI).

Ces deux hydrocarbures, le premier hexacyclique et le second heptacyclique, ont été synthétisés dans notre laboratoire de Chimie organique, avec la collaboration de M[lle] D. Lavit. Ils ont été testés sur des souris de la lignée XVII *nc* de l'Institut du Radium, selon notre technique habi-

(V)

(VI)

tuelle d'injections sous-cutanées : 0,6 mg de produit dissous dans 2/10e de millilitre d'huile d'olive, neutralisée et stérile, introduits sous la peau du flanc droit; trois injections semblables à un mois d'intervalle.

1° *Naphto*-[2'.3'-3.4] *pyrène.* — Sur 20 animaux (10 ♂ et 10 ♀), 17 ont survécu de 128 à 302 jours. Un mâle, mort au 129e jour était atteint d'adénomes pulmonaires. Huit souris, soit quatre de chaque sexe, ont développé des sarcomes au lieu des injections, entre les 160e et 295e jours après le début du traitement. La latence moyenne a été de 214 jours chez les mâles et de 169 jours chez les femelles.

2° *Phénanthro*-[2'.3'-3.4] *pyrène.* — Cette substance a été employée sur plus de 60 animaux, afin d'augmenter les chances d'obtenir la très longue survie de certains d'entre eux. Effectivement, des sarcomes sont apparus chez deux femelles au 454e et 468e jours après le début du traitement. Trois mâles sont encore vivants, sans tumeur.

L'activité cancérogène du naphto-[2'.3'-3.4] pyrène est donc nettement établie (index de sarcomogénèse = 26); elle se manifeste aussi avec le second de ces hydrocarbures, mais à un degré beaucoup plus faible. Ces résultats, bien que préliminaires, montrent déjà que la présence d'un enchaînement naphtacène, dans la structure moléculaire d'un hydrocarbure aromatique condensé, ne constitue pas un empêchement à l'apparition du pouvoir cancérogène. Du point de vue pratique, il est intéressant de noter que le naphto-[2'.3'-3.4] pyrène fait partie, avec le 3.4-benzopyrène, le 3.4-8.9- et le 3.4-9.10-dibenzopyrènes [3], d'une tétrade d'hydrocarbures fortement sarcomogènes, présents dans le goudron de la fumée de tabac.

(*) Séance du 23 mai 1960.

[1] J. W. Cook, I. Hieger, E. Kennaway et W. Mayneord, *Proc. Roy. Soc.* (B), 111, 1932, p. 455; J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1412; M. Oesterlin, *Klin. Wschrft.*, 16, 1937, p. 1598.

[2] E. L. Wynder et G. Wright, *Cancer*, 10, 1957, p. 255.

[3] *Cf.* A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï et F. Zajdela, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1477.

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Luminescence des dérivés deutérés du benzène, d_1 et d_2-para, en solution étendue dans le cyclohexane à la température de l'azote liquide.* Note de MM. **Claude Courpron**, **Robert Lochet**, **Yves Meyer** et **Auguste Rousset**.

On compare la structure vibrationnelle des spectres de luminescence des dérivés deutérés du benzène, d_1 et d_2-para, à ceux des benzènes d_0 et d_6. En changeant la vitesse de refroidissement des solutions étendues de d_0 et de d_6 dans le cyclohexane, on peuple de façon différente deux « sites » du réseau cristallin du cyclohexane, on fait ainsi varier l'intensité relative des composantes des doublets observés en absorption et en luminescence.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons montré que les spectres de luminescence des benzènes C_6H_6 et C_6D_6 étaient constitués par des bandes très fines. Pour les bandes les plus intenses, on peut résumer l'interprétation vibrationnelle de la façon suivante : la transition S → S est constituée par la progression $\varepsilon_g^+ + n\alpha_{1g}$ [où $\varepsilon_g^+ = 606\ \text{cm}^{-1}$ pour $C_6H_6 (d_0)$ et $578\ \text{cm}^{-1}$ pour $C_6D_6\ (d_6)$, et $\alpha_{1g} = 992\ \text{cm}^{-1}$ pour d_0 et $945\ \text{cm}^{-1}$ pour d_6]; pour la transition T → S, on observe trois progressions de même raison que pour S → S, avec comme raies origines respectivement 992, 1177 et 1585 pour d_0, 867 et 1556 pour d_6, l'intensité augmentant avec la fréquence de la raie origine.

L'interprétation vibrationnelle des principales bandes des spectres S → S et T → S des dérivés deutérés du benzène, d_1 et d_2-para (que nous avons obtenus dans les mêmes conditions que ceux des dérivés d_0 et d_6) peut se déduire très simplement de notre analyse des spectres du benzène (d_0) et de leurs fréquences Raman ([2]).

I.1. C_6H_5D (d_1), *transition* S → S (*fig.* 1 *b*). — Dans cette molécule de symétrie C_{2v}, à la raie $\varepsilon_g^+ = 606\ \text{cm}^{-1}$ de d_0 doivent correspondre deux fréquences voisines de type α_1 et β_1 (en Raman, les deux raies correspondantes sont confondues en $602\ \text{cm}^{-1}$) tandis que la fréquence α_1 équivalente à la raie totalement symétrique de d_0 est observée en $980\ \text{cm}^{-1}$. Cependant les fortes bandes de la progression S → S de ce dérivé d_1 sont doubles à partir de la seconde (*fig.* 1 *b*). On peut expliquer ce phénomène en remarquant que la bande $\varepsilon_g^+ = 1585$ de d_0 éclate ici en 1593 (α_1) et 1576 (β_1). On peut donc prévoir trois progressions de même raison $980\ \text{cm}^{-1}$, à partir des raies origines 602, 1576 et $1593\ \text{cm}^{-1}$, mais les deux premières ne sont pas résolues ($1576 \simeq 980 + 602$) et l'on observe seulement des doublets; on comprend alors la variation d'intensité relative des composantes d'un doublet qui correspondent à des valeurs différentes de n.

I.2. C_6H_5D (d_1), *transition* T → S (*fig.* 1 *a*). — Comme la raie 602 ($\alpha_1 + \beta_1$) paraît très faiblement, on doit expliquer le dédoublement des bandes de la progression la plus intense par la double raie origine 1576

et 1593; corrélativement ces deux composantes gardent la même intensité relative dans toute la progression. On observe également la progression 1177 + 980 *n* d'intensité moyenne et la progression 980 n d'intensité beaucoup plus faible (3).

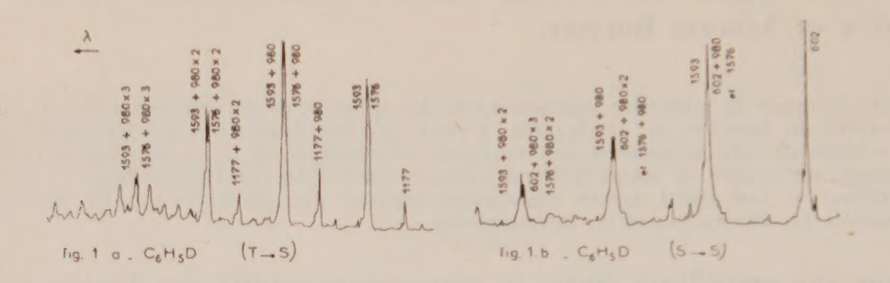


fig. 1 a. C_6H_5D (T → S) fig. 1 b. C_6H_5D (S → S)

I.3. $C_6H_4D_2$ (*d_2-para*), *transition* S → S (*fig.* 2 *b*). — A la fréquence 606 (ε_g^+) de d_0 correspondent dans cette molécule de symétrie D_{2h}, les fréquences 595 (β_{2g}) et 599 (α_{1g}) et à la fréquence 1595 (ε_g^+) de d_0 correspondent les fréquences 1570 (β_{2g}) et 1587 (α_{1g}), tandis que la fréquence 992 de la raie totalement symétrique se retrouve en 978. Toutes ces fréquences ont été observées en Raman (2). Si comme pour d_1 on admet que les trois progressions de raison 970 cm^{-1} et d'origine 595, 599 et 1570 sont confondues, on explique le dédoublement des fortes bandes du spectre, à partir de la seconde, en deux raies d'intensité relative variable. Notre valeur expérimentale de la raison 970 cm^{-1} est légèrement inférieure à la fréquence Raman de la raie symétrique correspondante.

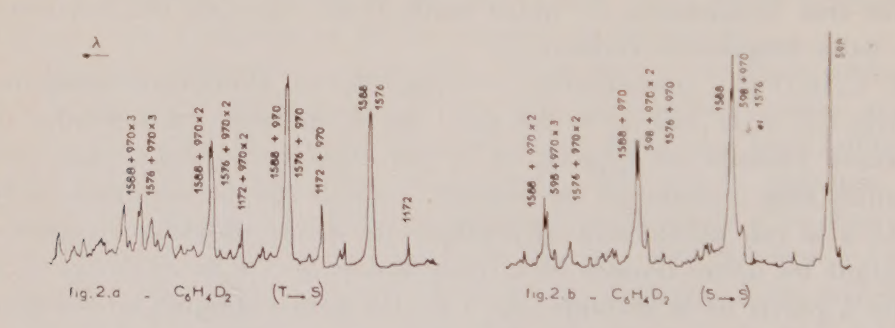


fig. 2 a. $C_6H_4D_2$ (T → S) fig. 2 b. $C_6H_4D_2$ (S → S)

I.4. $C_6H_4D_2$ (*d_2-para*) *transition* T → S (*fig.* 2 *a*). — On trouve principalement quatre progressions de même raison 970 cm^{-1}, d'intensités très variables et dont les raies origines sont respectivement : 1570 et 1587 pour la plus forte, 1173 (α_{1g}) pour la moyenne, 909 (β_{2g}) et 970 cm^{-1} (α_{1g}) pour les plus faibles : les fréquences 909 et 1173 correspondent à l'éclatement de la raie $\varepsilon_g^+ = 1177$ de d_0 (4).

II. Suivant la vitesse de refroidissement de nos solutions étendues dans le cyclohexane, nous observons une ou deux raies correspondant au même niveau de vibration.

Les clichés de la figure 3 se rapportent à la transition S → S du benzène d_0 (C_6H_6); le spectre 3 *a* est obtenu sur une solution rapidement refroidie par immersion dans l'azote liquide; le spectre 3 *b* correspond à un refroidissement plus lent (seul le fond de la cuve en aluminium renfermant la solution plonge dans l'azote liquide). Les clichés de la figure 4 se rapportent à la transition S → S du benzène d_6 (C_6D_6). Pour ces deux composés, un refroidissement rapide provoque l'apparition d'une seconde composante dont l'intensité relative est d'autant plus grande que le refroidissement est plus rapide : c'est ainsi qu'avec C_6H_6 la raie commune aux deux spectres *a* et *b* est devenue la plus faible dans le cas *a* du refroidissement rapide. Ces doublets s'observent également en absorption et en phosphorescence (T → S) : leur largeur est voisine de 80 cm^{-1} en fluorescence et en absorption et de 50 cm^{-1} en phosphorescence.

Des doublets (ou des multiplets) ont été obtenus par Shpolsky et ses collaborateurs ([5]), par Mme L. Pesteil et Mlle A. Ciais ([6]) dans le cas où le

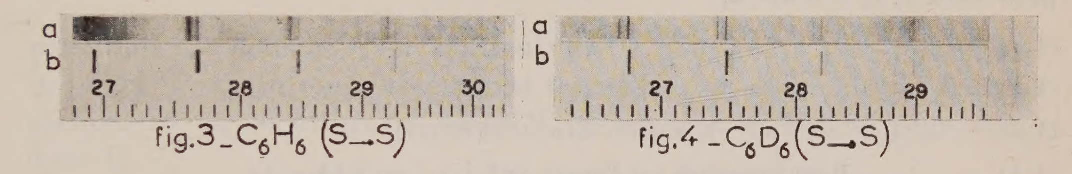


fig.3 _ C_6H_6 (S → S) fig.4 - C_6D_6 (S → S)

solvant cristallisé est un carbure aliphatique normal; en particulier Mme L. Pesteil ([7]) en analysant le spectre de fluorescence des naphtalènes H et D dans le pentane à 20° K a obtenu des doublets de largeur moyenne 35 cm^{-1}. Cette multiplicité des raies correspondant à un même niveau de vibration est liée à l'existence de différents « sites » possibles pour la molécule de soluté dans le réseau cristallin du solvant, d'où des valeurs légèrement différentes de l'énergie électronique de la molécule du soluté suivant son environnement.

(1) C. Courpron, R. Lochet, Y. Meyer et A. Rousset, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3095.

(2) S. Brodersen et A. Langseth, *Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk*, 1, n° 7, 1959, p. 3.

(3) Comme ce spectre a été obtenu avec un spectrographe à prisme d'uviol, les raies origines 1177 et 980 sont plus fortement absorbées que 1576. Les comparaisons d'intensité se rapportent à des spectres obtenus avec une optique de quartz.

(4) Dans le spectre T → S de d_1, on trouve également la progression 1076 + 980 n qui est l'analogue de 1073 + 970 n de d_2-para, mais elle est d'intensité très faible.

(5) E. V. Shpolsky, *Optique et Spectroscopie*, 4, 1958, p. 620; E. V. Shpolsky et L. A. Klimova, *Izvest. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 23, 1959, p. 23; T. N. Bolotnikova, *Izvest. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 23, 1959, p. 29.

(6) A. Ciais et L. Pesteil, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1311; P. Pesteil et A. Ciais, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1795; L. Pesteil et A. Ciais, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 528.

(7) L. Pesteil, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 497.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Laboratoire d'Optique moléculaire.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Dualité pour les égalités booléennes.*

Note (*) de M. **Léon Le Blanc**, transmise par M. Gaston Julia.

Une correspondance biunivoque est établie entre les égalités booléennes sur un ensemble donné et certaines classes de relations d'équivalence sur cet ensemble. La correspondance établie obéit aux lois de la dualité.

1. Une *égalité booléenne* sur un ensemble Δ est un couple (B, E) où B est une algèbre booléenne et E est une fonction de $\Delta \times \Delta$ dans B telle que, pour tout s, t, u dans Δ,

(1.1) $$E(s, s) = 1,$$

(1.2) $$E(s, t) = E(t, s),$$

(1.3) $$E(s, u) \wedge E(u, t) \leq E(s, t),$$

(1.4) B est engendrée par l'image de E i. e., par $E(\Delta \times \Delta)$.

Par définition, une *relation* d'*équivalence* sur Δ est une fonction de $\Delta \times \Delta$ dans $\bigcirc$ (où $\bigcirc$ est l'algèbre booléenne de deux éléments) satisfaisant (1.1), (1.2), (1.3) et (1.4).

2. Soit Δ un ensemble non vide et dénotons par Φ l'ensemble de toutes les relations d'équivalence sur Δ. L'ensemble Φ est muni d'une topologie en le considérant comme sous-espace de l'espace de toutes les fonctions de $\Delta \times \Delta$ dans $\bigcirc$, celui-ci étant muni de la topologie produit (la topologie sur $\bigcirc$ est la topologie discrète). L'espace Φ est un espace booléen (i. e., compact selon Hausdorff et totalement disconnexe). Une correspondance biunivoque est établie entre les sous-espaces (non vides) compacts de Φ et les égalités booléennes sur Δ.

Si Ψ est un sous-espace (non vide) compact de Φ, alors l'*égalité booléenne duale* de Ψ est le couple (B, E) où B est l'algèbre booléenne duale de Ψ et E est définie par

$$E(s, t) = \{\varphi : \quad \varphi \in \psi, \varphi(s, t) = 1\}$$

pour tout s, t dans Δ. Si (E, B) est une égalité booléenne sur Δ, alors l'*espace dual* de (B, E) est le sous-espace Ψ de Φ tel que $\varphi \in \Psi$ si et seulement si il existe un homomorphisme v de B sur $\bigcirc$ tel que

$$\varphi(s, t) = v E(s, t)$$

pour tout s et t dans Δ. L'espace Ψ est compact et homomorphe avec l'espace dual de B.

Théorème I. — *Si* (B, E) *est une égalité booléenne sur* Δ *et* Ψ *est l'espace dual de* (B, E), *alors l'égalité booléenne duale de* Ψ *est isomorphe avec* (B, E); *si* Ψ *est un sous-espace compact non vide de* Φ *et si* (B, E) *est l'égalité booléenne duale de* Ψ, *alors l'espace dual de* (B, E) *est* Ψ.

Théorème II. — *Si* (B_1, E_1) *et* (B_2, E_2) *sont des égalités booléennes sur* Δ *avec* Ψ_1 *et* Ψ_2 *comme duals respectifs, alors* (B_2, E_2) *est un quotient de* (B_1, E_1) *si et seulement si* Ψ_2 *est un sous-espace de* Ψ_1.

Il s'ensuit que si (B, E) est l'égalité booléenne duale de l'espace Φ de toutes les relations d'équivalence sur Δ, alors (B, E) est l'égalité booléenne « libre » sur Δ, en ce sens que toute autre égalité booléenne sur Δ est un quotient de (B, E).

3. Les symboles Δ et Φ ont la même signification que dans le paragraphe précédent. Si η est une transformation sur Δ, on étend η à une transformation $\bar{\eta}$ sur Φ par

$$(\bar{\eta}\varphi)(s, t) = \varphi(\eta s, \eta t)$$

pour tout s, t dans Δ; $\bar{\eta}$ est continue sur Φ pour toute transformation η sur Δ. Si Ψ est un sous-ensemble de Φ et G est un ensemble de transformations sur Δ, on dit que G *laisse* Ψ *invariant* si $\bar{\eta}(\Psi) \subseteq \Psi$ pour tout η dans G.

Théorème II. — *Soit* (B, E) *une égalité booléenne sur* Δ, *soit* Ψ *le dual de* (B, E) *et soit* G *le semi-groupe des transformations sur* Δ *qui laissent* Ψ *invariant. Alors il existe un et un seul homomorphisme* S *de* G *dans le semi-groupe des endomorphismes de* B *tel que*

$$S(\eta) E(s, t) = E(\eta s, \eta t)$$

pour tout η *dans* G *et tout* s, t *dans* Δ.

4. Soit (B, E) une égalité booléenne sur Δ et soit T une opération de degré n sur Δ (n est un entier positif). On dit que (B, E) est *compatible* avec T si

$$E(s_1, t_1) \wedge \ldots \wedge E(s_n, t_n) \leq E(T(s_1, \ldots, s_n), T(t_1, \ldots, t_n))$$

pour tout $s_1, \ldots, s_n, t_1, \ldots, t_n$ dans Δ.

L'espace des relations d'équivalence qui sont compatibles avec T est compact.

Théorème IV. — *Soit* (B, E) *une égalité booléenne sur un ensemble* Δ *et soit* Ψ *le dual de* (B, E). *Si* T *est une opération sur* Δ, *alors* (B, E) *est compatible avec* T *si et seulement si toute relation d'équivalence* φ *dans* Ψ *est compatible avec* T.

(*) Séance du 16 mai 1960.

ALGÈBRE. — *Antisymétriseurs et diviseurs élémentaires.*
Note de M. **Jacques Lévy-Bruhl**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. ANTISYMÉTRISEURS. — Soit A_n l'algèbre sur un anneau commutatif unitaire A du groupe symétrique S_n des permutations de n indices $(1, 2, \ldots, n)$. Une permutation $s \in S_n$ est notée par $s = \begin{vmatrix} 1 \\ s1 \end{vmatrix} \ldots \begin{vmatrix} p \\ sp \end{vmatrix} \ldots \begin{vmatrix} n \\ sn \end{vmatrix}$ et nous omettrons d'écrire les indices q tels que $sq = q$. L'antisymétriseur $a = (i_1 \wedge \ldots \wedge i_k)$ est l'élément de A_m,

$$a = \sum (-1)^{I+J} \begin{vmatrix} i_1 \\ j_1 \end{vmatrix} \ldots \begin{vmatrix} i_k \\ j_k \end{vmatrix},$$

étendue aux $k!$ permutations j_1, j_k des indices $i_1, \ldots, i_k$, I et J étant les nombres d'inversions des suites i_p et j_q. A l'antisymétriseur a, on peut associer le groupe G_a des permutations des indices figurant dans a, et laissant fixes les autres indices.

a. Un antisymétriseur se change en son opposé dans A_n si l'on permute deux indices. Donc

$$(j_1 \wedge \ldots \wedge j_k) = (-1)^{I+J}(i_1 \wedge \ldots \wedge i_k).$$

b. Si les h indices de l'antisymétriseur b figurent dans a, $ba = ab = h!\,a$.

c. Si a et b n'ont aucun indice commun $ab = ba$.

d. On appelle déterminoïde $D = s . a_1\, a_2 \ldots a_p$ le produit d'une permutation s par un produit d'antisymétriseurs sans indices communs. On peut l'écrire sous la forme figurée

$$D = \begin{vmatrix} i_1 \ldots i_k \\ si_1 \ldots si_k \end{vmatrix} \ldots \begin{vmatrix} m_1 \ldots m_h \\ sm_1 \ldots sm_h \end{vmatrix} \quad \text{si} \quad a_1 = (i_1 \wedge \ldots \wedge i_k), \quad \ldots.$$

L'ensemble des indices figurant entre deux traits verticaux est un mineur du déterminoïde. L'ordre d'écriture des mineurs est indifférent.

e. Si l'on répartit les indices i_1, i_k en p ensembles disjoints a_1, a_p, les groupes G_{a_i} sont tels que $H = \prod_{1,p} G_{a_i}$ soit un sous-groupe de G_a avec $a = (i_1 \wedge \ldots \wedge i_k)$. La considération des classes à gauche de G suivant H (resp. à droite) permet d'écrire a sous forme d'une somme de déterminoïdes dont la ligne supérieure (resp. inférieure) reste fixe, et la ligne inférieure correspond aux combinaisons distinctes d'indices de a, le nombre d'inversions des deux lignes étant de même parité. C'est la formule de Laplace (resp. Laplace duale). On peut dans tout déterminoïde remplacer un mineur par un développement de Laplace.

Exemple :

$$(1 \wedge 2 \wedge 3) = \begin{vmatrix} 12 \\ 12 \end{vmatrix} . \begin{vmatrix} 3 \\ 3 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 12 \\ 23 \end{vmatrix} . \begin{vmatrix} 3 \\ 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 12 \\ 31 \end{vmatrix} . \begin{vmatrix} 3 \\ 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 12 \\ 12 \end{vmatrix} . \begin{vmatrix} 3 \\ 3 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 23 \\ 12 \end{vmatrix} . \begin{vmatrix} 1 \\ 3 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 31 \\ 12 \end{vmatrix} . \begin{vmatrix} 2 \\ 3 \end{vmatrix}.$$

f. Le produit de deux antisymétriseurs quelconques est une somme de déterminoïdes à deux mineurs, et ceci de deux manières différentes.

$$ab = (i_1 \wedge \ldots \wedge i_k \wedge i'_1 \wedge \ldots \wedge i'_{k'})(i_1 \wedge \ldots \wedge i_k \wedge j_1 \wedge \ldots \wedge j_h)$$
$$= k!\sum(-1)^{M+I}\begin{vmatrix} i_1 \ldots i_k & j_1 \ldots j_h \\ m_1 \ldots m_k & j_1 \ldots j_h \end{vmatrix} \ldots \begin{vmatrix} i'_1 \ldots i'_{k'} \\ m'_1 \ldots m'_{k'} \end{vmatrix}$$

si $i'_p \neq j_q$, somme étendue aux $(k+k')!/k!\,k'!$ combinaisons (m_p, m'_q) des indices i, i' pris k à k, les m et les m' étant des combinaisons complémentaires, I, M nombres d'inversions des suites (i, i') et (m, m'). De façon duale

$$ab = h!\sum(-1)^{J+N}\begin{vmatrix} n_1 \ldots n_k & i'_1 \ldots i'_{k'} \\ i_1 \ldots i_k & i'_1 \ldots i'_{k'} \end{vmatrix} \ldots \begin{vmatrix} n'_1 \ldots n'_h \\ j_1 \ldots j_h \end{vmatrix},$$

somme de $(k+h)!/k!\,h!$ termes étendue aux combinaisons (n, n') des indices figurant dans b; J, N nombres d'inversions des suites (i, j) et (n, n'). En généralisant on peut obtenir de plusieurs manières le produit d'antisymétriseurs $a_1 \ldots a_p$ sous forme de sommes de déterminoïdes, ce qui donne des identités dans l'algèbre A .

Exemples :

1° $(1 \wedge 2 \wedge 3)(3 \wedge 4) = \begin{vmatrix} 12 \\ 12 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 34 \\ 34 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 12 \\ 23 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 34 \\ 14 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 12 \\ 31 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 34 \\ 24 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 123 \\ 123 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 4 \\ 4 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 124 \\ 123 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 3 \\ 4 \end{vmatrix}$.

2° *Formule de Schwein.* — Si

$$s \in S_n,\ s i_p = m_p, \qquad D_1 = (m_1 \wedge \ldots \wedge m_{k'})(m_{k'+1} \wedge \ldots \wedge m_k \wedge m_{k+1} \wedge \ldots \wedge m_h),$$
$$D_2 = s(i_1 \wedge \ldots \wedge i_k)(i_{k+1} \wedge \ldots \wedge i_h),$$

on a

$$h!\,(m_1 \wedge \ldots \wedge m_{k'} \wedge \ldots \wedge m_k)\,D_1 = k'!\,D_2(i_{k'+1} \wedge \ldots \wedge i_{k+1} \wedge \ldots \wedge i_h).$$

A l'alternance de signes près les propriétés *b*, *c*, *d*, *e*, *f* s'appliquent aussi bien aux symétriseurs définis sans alternance de signes, dans A_n.

2. Relations d'équivalence dans le A modulé A_n. — Soient G et H les groupes de permutations permutant respectivement les indices $(i_1 \ldots i_k)$ et $(j_k \ldots j_{k'})$ .Si s et $t \in A_n$, la relation $t = hsg$, où $h \in H$, $g \in G$ est une relation d'équivalence compatible avec les opérations du A module A_n, le noyau M étant engendré par les différences de deux permutations équivalentes. Les indices i_p sont supérieurement équivalents, j_q inférieurement équivalents. Dans A_n/M :

a. Les déterminoïdes égaux à un déterminoïde donné s'obtiennent en permutant les indices i_p supérieurs ou les indices j_q inférieurs.

b. Si un déterminoïde possède dans un mineur deux indices i_p supérieurs ou deux indices j_q supérieurs, il est nul.

c. Si l'antisymétriseur a possède deux indices j_p inférieurs $au = 0$, $\forall u \in A_n$.

d. Le produit de deux antisymétriseurs ba, où b a ses indices égaux ou équivalents à des indices de a ne change pas si l'on ajoute ou supprime à b des indices figurant dans a.

e. D'une identité de Laplace dans A_n, on obtient une nouvelle identité

dans A_n/M en complétant un mineur ne contenant pas l'indice supérieur i par le couple $\binom{i'}{j}$ où i' est supérieurement équivalent à i.

Exemple. — Si 4 est supérieurement équivalent à 1, on déduit de l'égalité (1, e)

$$\begin{vmatrix}123\\123\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}4\\5\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}12\\12\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}34\\35\end{vmatrix}+\begin{vmatrix}12\\23\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}34\\15\end{vmatrix}+\begin{vmatrix}12\\31\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}34\\25\end{vmatrix}.$$

f. Si une somme de produits d'antisymétriseurs est nulle dans A_n/M, elle reste nulle si l'on ajoute ou supprime à chaque mineur une paire d'indices supérieurement et inférieurement équivalents.

Exemple. — De $\begin{vmatrix}12\\12\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}1\\1\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}2\\2\end{vmatrix}-\begin{vmatrix}1\\2\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}2\\1\end{vmatrix}$ on tire si 4, 4′ sont supérieurement, 3, 3′ inférieurement équivalents

$$\begin{vmatrix}124\\123\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}4'\\3'\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}14\\13\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}24'\\23'\end{vmatrix}-\begin{vmatrix}14\\23\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}24'\\13\end{vmatrix}.$$

3. Applications des antisymétriseurs. — *a.* Soient U et V deux ensembles dont les éléments u_i et v_j sont repérés par des indices i et j, et sur lesquels on peut définir une opération externe $u_i\, v_j = e^i_j$, les $e^i_j \in$ B anneau commutatif. On associe au produit $e^{i_1}_{j_1} \ldots e^{i_n}_{j_n}$ la permutation $\begin{vmatrix}i_1\\j_1\end{vmatrix}\ldots\begin{vmatrix}i_n\\j_n\end{vmatrix}$ étant entendu que si un indice i est répété plusieurs fois on le remplace par un indice supérieurement équivalent. A l'antisymétriseur $(i_1 \wedge \ldots \wedge i_n)$ correspondra le déterminant des $e^{i_q}_{j_p}$. Les résultats de 1 et 2 sont alors des identités entre déterminants (Laplace, Schwein, Jacobi, Cauchy, Turnbull).

b. Si les e_i sont des éléments d'un module, l'antisymétrisation permet de définir l'algèbre extérieure sur ce module.

c. Les e_i éléments d'un anneau, l'indice supérieur servant à repérer la place du facteur e_i dans un produit.

4. Diviseurs élémentaires. — Si sur l'anneau B de (3, a) on peut définir une valuation $v(a) \in$ G groupe abélien ordonné, $\forall a \in$ B, telle que $v(ab) = v(a) + v(b)$, $v(ab) \geq \mathrm{Min}((v(a), v(b))$, un mineur régulier d'ordre k d'une matrice carrée est un mineur telle que sa valuation v_k soit inférieure ou égale à celle de tout autre mineur d'ordre k.

Proposition. — *Tout mineur régulier d'ordre k est bordé par un mineur régulier d'ordre k + 1 et borde un mineur régulier d'ordre k — 1.*

Si D est régulier d'ordre k, D′ d'ordre $k+1$ ne bordant pas D, on montre par les antisymétriseurs qu'on peut trouver des mineurs D_i d'ordre k et D'_i d'ordre $k+1$ ayant avec D un indice de plus en commun que n'en a D tels que $DD' + D_1 D'_1 + \ldots + D_h D'_h = 0$. Donc $\exists\, i$, tel que $v(D'_i) \leq v(D')$. Donc $v_k + v_{k+2} \geq 2\, v_{k+1}$. Si B est principal on retrouve le résultat de Frobenius sur la divisibilité des PGCD des mineurs. Si B est un corps, tout mineur d'ordre $k+1$ est nul si les mineurs bordant un déterminant principal d'ordre k sont nuls.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Solutions périodiques des systèmes généraux à retardement.* Note (*) de M. **Aristide Halanay**, présentée par M. Paul Montel.

On établit les résultats de ([1]) et ([2]) pour le cas des systèmes généraux à retardement.

1. Soit le système

$$\dot{x}(t)=\int_{-\infty}^{0} x(t+s)\, d_s\eta(t, s)+f(t), \tag{1}$$

où x et f sont des vecteurs-ligne, $\eta(t, s)$ une matrice carrée.

La fonction f est continue pour $t \geqq \sigma$, $\eta(t, s)$ est définie pour $t \geqq \sigma$, $-\infty < s < \infty$, $\eta(t, s) \equiv 0$ pour $s \geqq 0$, $\eta(t, s) \equiv \eta(t, -\tau(t))$ pour $s \leqq -\tau(t)$, $\overset{0}{\underset{s=-\tau(t)}{V}} \eta(t, s) \leqq V(t)$, $\tau(t)>0$, $V(t)>0$, $\eta(t, s)$ continue en t, uniformément par rapport à s. Ces systèmes sont considérés au ([3]).

Soit $Y(\alpha, t)$, une matrice carrée, à variation bornée en α, continue en t, vérifiant le système

$$Y(\alpha, t)+\int_{\alpha}^{t} \eta(\beta, \alpha-\beta)\, Y(\beta, t)\, d\beta=E \qquad (E, \text{ matrice unité}). \tag{2}$$

Des théorèmes de Bray ([4]), on déduit que la solution du système construite par approximations successives est une fonction à variation bornée en α.

On a

$$\int_{\sigma}^{t} \dot{x}(\alpha)\, Y(\alpha, t)\, d\alpha=\int_{\sigma}^{t}\left[\int_{-\infty}^{0} x(\alpha+s)\, d_s\eta(\alpha, s)\right] Y(\alpha, t)\, d\alpha+\int_{\sigma}^{t} f(\alpha)\, Y(\alpha, t)\, d\alpha,$$

$$\int_{\sigma}^{t} \dot{x}(\alpha)\, Y(\alpha, t)\, d\alpha=x(t)\, Y(t, t)-x(\sigma)\, Y(\sigma, t)-\int_{\sigma}^{t} x(\alpha)\, d_\alpha Y(\alpha, t).$$

$$\begin{aligned}\int_{\sigma}^{t}\left[\int_{-\infty}^{0} x(\alpha+s)\, d_s\eta(\alpha, s)\right] Y(\alpha, t)\, d\alpha &=\int_{\sigma}^{t}\left[\int_{-\infty}^{\alpha} x(s)\, d_s\eta(\alpha, s-\alpha)\right] Y(\alpha, t)\, d\alpha \\ &=\int_{-\infty}^{\sigma} x(s)\, d_s\int_{\sigma}^{t} \eta(\alpha, s-\alpha)\, Y(\alpha, t)\, d\alpha \\ &\quad+\int_{\sigma}^{t} x(s)\, d_s\int_{s}^{t} \eta(\alpha, s-\alpha)\, Y(\alpha, t)\, d\alpha.\end{aligned}$$

On a utilisé une formule de changement de l'ordre d'intégration de ([4]). De ce calcul, en tenant compte de (2), on déduit

$$x(t)=x(\sigma)\, Y(\sigma, t)+\int_{-\infty}^{\sigma} x(s)\, d_s\int_{\sigma}^{t} \eta(\alpha, s-\alpha)\, Y(\alpha, t)\, d\alpha+\int_{\sigma}^{t} f(\alpha)\, Y(\alpha, t)\, d\alpha.$$

Soit $X(t, \sigma)$, la matrice dont les lignes sont les solutions de (1) avec $f \equiv 0$, nulles pour $t<\sigma$ et telles que $X(\sigma, \sigma)=E$. Il en résulte

$$X(t, \sigma)=X(\sigma, \sigma)\, Y(\sigma, t)=Y(\sigma, t).$$

On obtient la formule finale

$$(3)\quad x(t) = x(\sigma)X(t,\sigma) + \int_{-\infty}^{\sigma} x(s)\, d_s \int_{\sigma}^{t} \eta(\alpha, s-\alpha) X(t, \alpha)\, d\alpha + \int_{\sigma}^{t} f(\alpha) X(t, \alpha)\, d\alpha.$$

Dans le cas des systèmes d'équations différentielles à argument retardé [c'est le cas où $\eta(t, s)$ est une fonction de sauts], c'est en essence la formule de Bellman et Cooke ([5]).

Dans le cas particulier de l'équation scalaire

$$\dot{x}(t) = \sigma \int_{0}^{\theta} (\theta - h) x(t-h)\, dh + f(t),$$

la formule a été établie par J. A. Nohel ([6]).

La matrice $X(t, \sigma)$ est une matrice fondamentale de solutions. La formule (3) permet de retrouver les résultats généraux de Krassovsky ([7]) sur la stabilité selon la première approximation.

2. Supposons que les fonctions η, f, τ et V soient périodiques en t avec la même période ω et $\omega > \sup\limits_{0 \leq t \leq \omega} \tau(t) = \tau$. Soit $z(t; \varphi)$, la solution de l'équation (1) avec $f(t) \equiv 0$ et $z(t, \varphi) = \varphi(t)$ pour $-\tau \leq t \leq 0$. L'opérateur U, défini sur l'espace des fonctions vectorielles continues sur $[-\tau, 0]$ par la formule $U\varphi = z(\omega + s; \varphi)$, $-\tau \leq s \leq 0$ est compact; ce fait résulte directement de la formule (3). La condition de l'existence de solutions périodiques de période ω pour le système (1) s'écrit $(I - U)\varphi = \psi$ où I est l'opérateur unité et ψ, une fonction continue sur $[-\tau, 0]$, égale à

$$\int_{0}^{\omega+s} f(\alpha) X(\omega + s, \alpha)\, d\alpha.$$

On établit, par les mêmes raisonnements que dans (1), le

THÉORÈME 1. — *Le système* (1) *admet une solution périodique de période* ω *quelle que soit la fonction* $f(t)$ *si et seulement si le système homogène correspondant n'a pas d'autres solutions périodiques de période* ω *que la solution banale. Cette solution périodique admet une évaluation de la forme* $|x(t)| \leq M \sup |f|$, *où* M *ne dépend que du système homogène. De là, par le procédé habituel d'approximations successives, on établit l'existence de solutions périodiques pour les systèmes à petit paramètre de la forme*

$$\dot{x}(t) = \int_{-\tau}^{0} x(t+s)\, d_s\eta(t, s) + \int_{-\tau}^{0} g[t, s, x(t+s)]\, d_s\eta_1(t, s) + \mu \int_{-\tau}^{0} f[t, s, x(t+s), \mu]\, d_s\eta_2(t, s).$$

On voit aussi immédiatement que les raisonnements de ([2]) se conservent pour l'équation (1) et l'on peut formuler le

THÉORÈME 2. — *Si le système* (1) *admet une solution bornée, il admet une solution périodique.*

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) A. Halanay, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2708.

(2) A. Halanay, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 797.

(3) A. D. Mychkiss, *Équations différentielles linéaires à argument retardé* (en russe), Moscou-Leningrad, 1951.

(4) H. E. Bray, *Ann. Math.*, 2e série, 20, 1918-1919, p. 177-186.

(5) R. Bellman et K. L. Cooke, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 92, no 3, septembre 1959, p. 470-500.

(6) J. A. Nohel, *J. Math. Phys.*, 38, no 4, 1960.

(7) N. N. Krassovsky, *Quelques questions de la théorie de la stabilité du mouvement* (en russe), chap. VI, VII, Moscou, 1959.

(*Institut de Mathématiques de l'Académie de la République Populaire Roumaine, Bucarest.*)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les espaces complexes holomorphiquement complets.* Note [*] de M. RAGHAVAN NARASIMHAN, présentée par M. Paul Montel.

Dans cette Note, X désigne un espace analytique complexe [$\mathfrak{Z}$-Raum au sens de [1]] ayant une base dénombrable.

1. R. Remmert [2] a annoncé le théorème suivant :

Si X est connexe et holomorphiquement complet, il existe une application holomorphe, injective et propre de X dans un espace numérique complexe $\mathbf{C}^N$.

Nous pouvons démontrer une version plus forte de ce théorème :

THÉORÈME 1. — *Si X est holomorphiquement complet et de dimension (complexe) n, il existe une application holomorphe, injective et propre de X dans* $\mathbf{C}^{2n+1}$, *qui est régulière en chaque point uniformisable. En particulier, toute variété de Stein de dimension n possède un plongement comme sous-variété fermée, sans singularités, de* $\mathbf{C}^{2n+1}$.

On peut aussi montrer que les applications spéciales dont le théorème 1 affirme l'existence sont denses dans l'espace de toutes les applications holomorphes $X \to \mathbf{C}^{2n+1}$, muni de la topologie de la convergence compacte.

Observons qu'en général l'application considérée au théorème 1 ne respecte pas la structure d'espace complexe si l'on munit l'image de la structure induite par celle de $\mathbf{C}^{2n+1}$. En général, X ne peut pas être réalisé dans un espace numérique. Cependant, on peut prouver le théorème suivant :

THÉORÈME 2. — *Supposons que chaque point de l'espace holomorphiquement complet X possède un voisinage ouvert dont la structure complexe puisse être réalisée par un sous-ensemble analytique de* $\mathbf{C}^N$, *où l'entier est le même pour tous les points de X. Alors, si* $N > n = \dim X$, *il existe une application holomorphe, injective et propre de X dans* $\mathbf{C}^{N+n}$, *qui réalise la structure analytique complexe de X comme sous-espace analytique (fermé) de* $\mathbf{C}^{N+n}$.

Ici encore on peut montrer que les plongements sont denses dans l'espace de toutes les applications holomorphes $X \to \mathbf{C}^{N+n}$ muni de la topologie de la convergence compacte.

2. Considérons le problème de la caractérisation des espaces X holomorphiquement complets en termes de « conditions locales de frontière » (problème de Levi). H. Grauert [3] a montré que si X est une *variété* complexe, on a la caractérisation suivante :

THÉORÈME 3. — *Pour que X soit holomorphiquement complet, il faut et il suffit qu'il existe sur X une fonction fortement plurisousharmonique* $p(x)$ *telle que, pour tout* α *réel, l'ensemble ouvert* $\{x \in X \mid p(x) < \alpha\}$ *soit relativement compact.*

[Pour la notion de fonction plurisousharmonique, *voir* [3]].

Nous démontrons ce théorème pour des espaces complexes X arbitraires, en prouvant le théorème d'approximation que voici :

THÉORÈME 4. — *Si X est holomorphiquement complet et si $p(x)$ est une fonction plurisousharmonique deux fois continûment différentiable sur X, alors l'ensemble* $\{ x \in X \mid p(x) < \alpha \}$ *est holomorphiquement convexe relativement à X.*

Si X est holomorphiquement complet, $p(x)$ peut être choisie *analytique-réelle* dans le théorème 3. Cette remarque permet de terminer la démonstration de H. Grauert concernant l'existence d'un plongement analytique d'une variété analytique réelle à base dénombrable dans un espace euclidien ([3]), sans avoir besoin du théorème de plongement de Remmert ([2]).

Au sujet du théorème 4, nous remarquons qu'on peut prouver, pour tout espace complexe X holomorphiquement complet, un théorème d'approximation de la forme du théorème de Behnke-Stein ([4]) : nous dirons qu'un ouvert $D \subset X$ possède une extension continue à X s'il existe une famille d'ouverts, X_t, $0 \leq t \leq 1$, telle que

$$\bigcup_{t<t_0} X_t = X_{t_0}, \qquad \bigcap_{t>t_0} X_t = \bar{X}_{t_0}, \qquad X_0 = D, \qquad X_1 = X.$$

Alors on a le théorème suivant :

THÉORÈME 4'. — *Soit X un espace holomorphiquement complet, et soit D un ouvert de X possédant une extension continue* $\{ X_t \}$ *à X, telle que* X_t *soit fortement pseudo-convexe pour* $t \geq 0$ [*voir* ([3])]; *alors D est holomorphiquement convexe relativement à X.*

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) H. GRAUERT et R. REMMERT, *Math. Ann.*, 136, 1958, p. 245-318.

([2]) R. REMMERT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 118.

([3]) H. GRAUERT, *Ann. Math.*, 68, 1958, p. 460-472.

([4]) H. BEHNKE et K. STEIN, *Göttinger Nachrichten*, 1, 1939, p. 15.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Saturation et distributions.*
Note (*) de M. **Henri Buchwalter**, présentée par M. Jean Leray.

Utilisation de la notion de distribution pour la détermination de certaines classes de saturation d'ordre supérieur, associées à des procédés définis sur les groupes R^n.

Les notations sont celles de Schwartz ([1]) en ce qui concerne les espaces $\mathcal{D}$, $\mathcal{D}'$, $\mathcal{D}_{L^p}$, $\mathcal{D}'_{L^q}$, $\dot{\mathcal{B}}$ et $\dot{\mathcal{B}}'$. Les espaces $\mathcal{C}_0$ et $\mathcal{C}'_0$ désignent respectivement l'espace des fonctions continues sur R^n, nulles à l'infini, et son dual l'espace des mesures de masse totale finie.

La variable ω est réelle et tend vers $+\infty$.

1. Une application immédiate du théorème de Banach-Steinhaus conduit au :

Lemme. — *Soit $\mathcal{H}$ un espace tonnelé contenant $\mathcal{D}$ comme sous-espace partout dense, la topologie propre de $\mathcal{D}$ étant plus fine que celle induite par $\mathcal{H}$. Le dual $\mathcal{H}'$ de $\mathcal{H}$ est un espace de distributions. Toute distribution* T, *limite faible dans $\mathcal{D}'$, d'une famille bornée dans $\mathcal{H}'$, de distributions $T_\omega \in \mathcal{H}'$ appartient elle-même à $\mathcal{H}'$ et est limite faible dans cet espace des T_ω.*

Par utilisation de ce lemme, et en plongeant l'espace L^1 dans un dual $\mathcal{C}'_0$ d'espace tonnelé $\mathcal{C}_0$ contenant $\mathcal{D}$ comme sous espace partout dense, on obtient, désignant par p et q deux exposants conjugués $[(1/p) + (1/q) = 1]$.

Théorème 1. — *Soit $S_\omega \in D'_{L^q}$ une famille bornée dans D'_{L^q} $(1 \leq q \leq +\infty)$ de distributions convergeant faiblement dans $\mathcal{D}'$ vers la distribution* S. *Alors* S *est limite faible dans $\mathcal{D}'_{L^q}$ des distributions S_ω. Pour toute distribution $T \in \mathcal{D}'_{L^p}$ si $p < +\infty$ ou $\dot{B}'$ si $p = +\infty$ (c'est-à-dire « tendant vers zéro à l'infini »), les distributions $S_\omega \star T$ tendent faiblement dans $\mathcal{D}'_{L^\infty}$ vers la distribution $S \star T$. De plus, si* T *est choisie de manière que $S_\omega \star T \in L^p$ et $\| S_\omega \star T \|_p = O(1)$ alors $S \star T$ est limite faible des $S_\omega \star T$, dans l'espace L^p pour $1 < p \leq +\infty$ et dans $\mathcal{C}'_0$ pour $p = 1$.*

Lorsque $p = +\infty$, on peut se restreindre au cas où $S_\omega \star T \in \mathcal{C}_0$ et $\| S_\omega \star T \|_\infty = O(1)$, la conclusion subsiste inchangée puisque $\mathcal{C}_0$ doit être immergé dans L^∞, dual de L^1 tonnelé pour lequel $\mathcal{D} = L^1$.

On déduit du théorème 1 un résultat moins général mais permettant de résoudre les problèmes de saturation simultanément dans tous les espaces $\mathcal{C}_0$, $\mathcal{C}'_0$, L^p, $1 \leq p < +\infty$.

δ est la mesure de Dirac de support l'origine.

Théorème 2. — *Soit $S_\omega = S \star \nu_\omega$ ou $S \in \mathcal{D}'_{L^1}$ et $\nu_\omega \in \mathcal{C}'_0$ avec*

$$\| \nu_\omega \|_{\mathcal{C}'_0} = O(1) \quad \text{et} \quad \nu_\omega \to \delta \ \text{faiblement dans } \mathcal{D}'.$$

Une condition nécessaire et suffisante pour que $T \in \mathcal{H}$ vérifie $S_\omega \star T \in E$ et

$\| S_\omega \star T \|_E = O(1)$ *est que* $S \star T \in F'$. $S \star T$ *est alors limite faible dans* F' *des* $S_\omega \star T$. *Les espaces* $\mathcal{H}$, E, F' *sont associés de la manière suivante :*

$$\mathcal{H} = \mathcal{D}'_{L^p}, \quad E = L^p, \quad F' = L^p \quad (1 < p < +\infty),$$
$$\mathcal{H} = \mathcal{D}'_{L^1}, \quad E = L^1 \text{ ou } \mathcal{C}'_0, \quad F' = \mathcal{C}'_0,$$
$$\mathcal{H} = \dot{B}', \quad E = \mathcal{C}_0 \text{ ou } L^\infty, \quad F' = L^\infty.$$

2. *Saturation d'ordre supérieur.* — Étant donné un procédé de sommation défini par la famille des mesures $\mu_\omega \in \mathcal{C}'_0$ (1), on recherche pour s fixé ≥ 1 une décomposition de la forme

$$\mu_\omega = \delta + \sum_1^{s-1} \rho_k(\omega)\,\Lambda_k + \rho_s(\omega)\,\Lambda_s \star \nu_{\omega,s}$$

où $\Lambda_1, \ldots, \Lambda_s \in \mathcal{D}'_{L^1}$; $\nu_{\omega,s} \in \mathcal{C}'_0$; $\nu_{\omega,s} \to \delta$ faiblement dans $\mathcal{D}'$. Les fonctions $\rho_k(\omega)$ sont positives et telles que $\rho_1(\omega) = o(1)$; $\rho_{k+1}(\omega) = o[\rho_k(\omega)]$.

Les espaces E, F' forment toujours les paires définies précédemment.

Théorème 3. — *On suppose que les mesures* $\nu_{\omega,s}$ *vérifient* $\| \nu_{\omega,s} \|_{\mathcal{C}'_0} = O(1)$.

Si $f, \Lambda_1 \star f, \ldots, \Lambda_{s-1} \star f$ *sont des éléments de* E, *une condition nécessaire et suffisante pour que*

$$\left\| \mu_\omega \star f - f - \sum_1^{s-1} \rho_k(\omega)\,\Lambda_k \star f \right\|_E = O[\rho_s(\omega)]$$

est que $\Lambda_s \star f \in F'$.

Pour $s = 1$, on détermine la classe de saturation du procédé. Pour $s > 1$ on obtient une « classe de saturation d'ordre s ».

Exemple 1 : *Procédé de Poisson-Cauchy* ($n = 1$). — μ_ξ est la mesure de densité $m_\xi : m_\xi(x) = (\xi/\pi)[1/(x^2 + \xi^2)]$; $\xi \to +0$. On obtient la décomposition

$$\mu_\xi = \sum_0^{s-1} \frac{\xi^k}{k!}(\Lambda\star)^k + \frac{\xi^s}{s!}(\Lambda\star)^s \star \nu_{\xi,s} \quad \text{où} \quad \Lambda = \frac{1}{\pi}\frac{d}{dx}\left[vp\,\frac{1}{x} \right] \in \mathcal{D}'_{L^1}.$$

La mesure $\nu_{\xi,s}$ est définie par la densité $n_{\xi,s} \geq 0$, $\| n_{\xi,s} \|_1 = 1$:

$$n_{\xi,s}(x) = \frac{s\xi}{\pi} \int_0^1 (1-u)^{s-1} \frac{u\,du}{x^2 + \xi^2 u^2}.$$

La relation $\nu_{\xi,s} = \delta + (\xi/s+1)\Lambda \star \nu_{\xi,s+1}$ montre que $\nu_{\xi,s} \to \delta$ dans $\mathcal{D}'$.

Théorème 4. — *Le procédé de Poisson-Cauchy possède, pour tout entier* $s \geq 1$, *la propriété suivante : lorsque* $f, \Lambda \star f, \ldots, (\Lambda\star)^{s-1} \star f$ *sont des éléments de* E, *une condition nécessaire et suffisante pour que*

$$\left\| \mu_\xi \star f - \sum_0^{s-1} \frac{\xi^k}{k!}(\Lambda\star)^k \star f \right\|_E = O[\xi^s]$$

est que $(\Lambda\star)^s \star f \in F'$.

Exemple 2. — Étant donnée une mesure $\mu \in \mathcal{C}'_0(-\infty, +\infty)$, positive,

paire et dont les moments $\alpha_{2k} = \int t^{2k}\, d\mu(t)$ sont définis pour tout entier k, on considère la famille μ_ξ définie par

$$\langle \mu_\xi, \varphi \rangle = \int \varphi(\xi t)\, d\mu(t), \qquad \varphi \in \mathcal{D}; \qquad \xi \to +0.$$

Lorsque μ admet la densité $m \in L^1$, μ_ξ admet la densité $m_\xi \in L^1$ donnée par $m_\xi(x) = (1/\xi)\, m\,(x/\xi)$. Pour tout entier $s \geq 1$, on a la décomposition

$$\mu_\xi = \sum_{k=0}^{s-1} \frac{\alpha_{2k}}{(2k)!} \xi^{2k} \delta^{(2k)} + \frac{\alpha_{2s}}{(2s)!} \xi^{2s} \delta^{(2s)} \star \nu_{\xi,2s}$$

$\nu_{\xi,2s}$ est une mesure paire, de densité $n_{\xi,2s} \geq 0$, vérifiant $\| n_{\xi,2s} \|_{L^1} = 1$ et donnée par

$$n_{\xi,2s}(x) = \frac{1}{\xi} n_{2s}\left(\frac{x}{\xi}\right) \qquad \text{avec} \quad n_{2s}(u) = \frac{2s}{\alpha_{2s}} \int_u^{+\infty} (t-u)^{2s-1}\, d\mu(t) \qquad \text{pour} \quad u > 0.$$

La relation $\nu_{\xi,2s} = \delta + (\alpha_{2s+2}/\alpha_{2s})\, \xi^2\, \delta'' \star \nu_{\xi,2s+2}$ établit que $\nu_{\xi,2s} \to \delta$ dans $\mathcal{D}'$.

Théorème 5. — *Le procédé défini par une telle famille μ_ξ vérifie pour tout entier $s \geq 1$ la propriété suivante : Lorsque $f, f'', \ldots, f^{(2s-2)} \in E$ une condition nécessaire et suffisante pour que*

$$\left\| \mu_\xi \star f - \sum_{k=0}^{s-1} \frac{\alpha_{2k}}{(2k)!} \xi^{2k} f^{(2k)} \right\|_E = O(\xi^{2s})$$

est que $\delta^{(2s)} \star f \in F'$.

Ce théorème donne des résultats complets en ce qui concerne les procédés de Picard, Gauss-Weierstrass, et L (t, ξ, p) étudiés par P. L. Butzer [2]. Il s'applique aussi aux procédés définis plus particulièrement par une mesure μ à support compact tels que les procédés de Riemann et ceux construits à partir de différences symétriques.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) Buchwalter, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 808.
(2) Butzer, *Math. Z.*, 70, 1958, p. 93-112.
(3) Schwartz, *Théorie des distributions*, Hermann, Paris.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *La presque-périodicité et les trajectoires sur le tore.* Note (*) de M. **Zdzislaw Opial**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur démontre que dans le cas où les trajectoires d'une équation différentielle sur le tore sont denses les intégrales sont la somme d'une même fonction linéaire et de fonctions presque-périodiques.

1. Dans la présente Note nous nous proposons de donner la résolution d'un problème de M. A. Denjoy ([1]), relatif aux trajectoires de l'équation différentielle

$$\frac{d\theta}{d\varphi} = A(\varphi, \theta) \tag{1}$$

sur le tore. Nous reprenons les notations et les hypothèses introduites par M. Denjoy dans la Note mentionnée. Ainsi, nous supposons la fonction $A(\varphi, \theta)$ définie et continue dans tout le plan P des (φ, θ) et doublement périodique de périodes 1. Nous admettons en plus que par tout point (φ_0, θ_0) de P il passe une trajectoire et une seule d'équation

$$\theta = f(\varphi_0, \theta_0; \varphi)$$

La fonction $A(\varphi, \theta)$ étant supposée doublement périodique, l'équation (1) peut être envisagée comme définie sur le tore S, φ désignant la longitude et θ la latitude. Supposons que le coefficient de rotation α soit irrationnel et que les trajectoires soient denses sur S. Cela étant, dans la correspondance entre les tores S et Σ (*cf.* A. Denjoy, *loc. cit.*, n° 3), $M(\varphi, \theta)$ sur S est fonction uniforme et continue de $\mu(\varphi, t)$ sur Σ, la fonction $\theta = g(\varphi, t)$ est déterminée et continue en φ et t variant ensemble, donc uniformément continue sur le tore Σ et le plan Π des φ, t. Ceci signifie, en particulier, qu'à tout $\varepsilon > 0$ on peut faire correspondre un $\delta > 0$ (nous supposerons que $\varepsilon < 1$ et $\delta < \varepsilon/2$) tel que, quels que soient φ et les points (φ, t'), (φ, t'') situés sur le méridien $\Gamma(\varphi)$ du tore Σ et (φ, θ'), (φ, θ'') les points homologues sur le méridien $C(\varphi)$ du tore S, l'inégalité $|t' - t''| < \delta$ entraîne l'inégalité $|\theta' - \theta''| < \varepsilon/2$.

Soient p et q deux entiers satisfaisant à l'inégalité

$$|\alpha p - q| < \delta. \tag{2}$$

Les points $(\varphi, \alpha\varphi)$ et $(\varphi + p, \alpha(\varphi + p)) = (\varphi, \alpha\varphi + (\alpha p - q))$ sont situés sur le même méridien $\Gamma(\varphi)$ et la différence de leurs latitudes est inférieure à δ. Par conséquent, quels que soient ω_0 et φ, les points $(\varphi, f(0, \omega_0, \varphi))$ et $[\varphi + p, f(0, \omega_0, \varphi + p)]$, comme homologues des points $(\varphi, t_0 + \alpha\varphi)$ et $[\varphi, t_0 + \alpha\varphi + (\alpha p - q)]$ (t_0 étant convenablement choisi), ont sur le méridien $C(\varphi)$ du tore S une distance latitudinale inférieure à $\varepsilon/2$. Mais,

indépendamment de ω_0, les nombres $f(0, \omega_0; \varphi + p) - f(0, \omega_0; \varphi)$ et αp sont compris entre les mêmes entiers consécutifs (A. Denjoy, *loc. cit.*, nº 2). En vertu de (2) on a donc

$$(3) \qquad |f(0, \omega_0; \varphi + p) - f(0, \omega_0; \varphi) - q| < \frac{\varepsilon}{2}.$$

En posant $h(\varphi, \omega_0) = f(0, \omega_0; \varphi) - \alpha\varphi$, de (2) et (3) on obtient l'inégalité

$$(4) \qquad |h(\varphi + p, \omega_0) - h(\varphi, \omega_0)| < \varepsilon.$$

Nous avons donc démontré qu'à tout $\varepsilon > 0$ on peut faire correspondre un $\delta > 0$ tel que, quels que soient les entiers p et q satisfaisant à l'inégalité (2), l'inégalité (4) soit vérifiée pour ω_0 et φ variant de $-\infty$ à $+\infty$.

2. Pour tout couple d'entiers p et q, l'inégalité (2) est équivalente, pour un η convenablement choisi, à l'inégalité $|\sin \pi\alpha p| < \eta/2$ ou, ce qui revient au même, à l'inégalité

$$(5) \qquad |\sin 2\pi\alpha(\varphi + p) - \sin 2\pi\alpha\varphi| < \eta,$$

supposée satisfaite pour φ variant de $-\infty$ à $+\infty$. Mais la fonction $\sin 2\pi\alpha\varphi$ est périodique de période $|\alpha|^{-1}$, donc, à plus forte raison, elle est presque-périodique. Il en résulte [2] qu'à tout $\eta > 0$ on peut faire correspondre un $l(\eta) < 0$ tel que tout intervalle de longueur $l(\eta)$ contienne au moins un entier p tel qu'on ait l'inégalité (5), quel que soit φ.

En résumé, à tout nombre positif ε on peut faire correspondre un $l(\varepsilon)$ positif tel que tout intervalle de longueur $l(\varepsilon)$ contienne au moins un entier p pour lequel l'inégalité (4) soit satisfaite, quels que soient ω_0 et φ.

Nous avons donc démontré que la fonction $h(\varphi, \omega_0) = f(0, \omega_0; \varphi) - \alpha\varphi$ est presque-périodique en φ, uniformément pour ω_0 variant de $-\infty$ à $+\infty$. Donc, à plus forte raison, c'est une fonction uniformément pseudo-périodique en φ, au sens de M. Denjoy.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) A. Denjoy, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1072.

(2) A. S. Besicovitch, *Almost periodic functions*, New-York, 1954, p. 54.

MÉCANIQUE. — *Discontinuités des invariants différentiels des trajectoires des particules chargées.* Note (*) de M. **Henri Figueras**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans cette Note, nous appliquons les résultats déjà obtenus (¹) pour les invariants différentiels de la trajectoire d'une particule chargée à l'étude des dicontinuités de ces mêmes invariants lorsque la particule traverse une surface S de discontinuité des dérivées du champ électromagnétique.

Si en un point x, une particule d'épreuve chargée traverse une surface S de discontinuité des dérivées du champ électromagnétique $F_{\alpha\beta}$, les invariants différentiels de sa trajectoire peuvent subir aussi des discontinuités. Les expressions obtenues, dans une Note antérieure (¹), pour certains de ces invariants nous montrent :

a. Les vecteurs $\vec{u}$ et $\vec{E}(\vec{u})$ ne dépendent pas des dérivées de $F_{\alpha\beta}$, d'où il suit qu'ils sont continus au point x; la tangente, le 2-plan π associé, le 2-plan π' normal à π et la première courbure c_1, sont les mêmes avant qu'après avoir traversé S.

b. Également, le vecteur $\vec{G}_{(\infty)}(\vec{u})$ est continu au point x; donc, le 3-plan Π_∞ associé à une direction ne varie pas quand on traverse S.

c. On sait que $\nabla_\gamma F_{\alpha\beta}$ a une discontinuité donnée par une expression de la forme (²)

$$[\nabla_\gamma F_{\alpha\beta}] = \varphi_{\alpha\beta} l_\gamma, \tag{1}$$

où le vecteur l_α est normal à S. Comme $\vec{G}_{(0)}(\vec{u})$ dépend du tenseur $\nabla_\gamma F_{\alpha\beta}$ (¹), la discontinuité (1) implique une discontinuité de $G_{(0)\alpha}$, donnée par

$$[G_{(0)\alpha}] = [u^\beta u^\gamma \nabla_\gamma F_{\alpha\beta}] = \varphi_{\alpha\beta} u^\beta (l^\gamma u_\gamma). \tag{2}$$

Donc, le 3-plan Π_0, associé à $\vec{u}$, change dans la traversée de S; avant celle-ci, il est le 3-plan $\Pi_0^-(\pi, \vec{G}_{(0)}^-)$, mais après elle, il est le 3-plan $\Pi_0^+\left(\pi, \vec{G}_{(0)}^- + [\vec{G}_{(0)}]\right)$.

d. L'expression du vecteur $\vec{G}(\vec{u}, k)$ (¹), nous montre que ce vecteur subit aussi la discontinuité (2). Par conséquent, le 3-plan $\Pi_k^-(\pi, \vec{G})$ associé à la trajectoire avant de traverser S diffère, encore, du 3-plan $\Pi_k^+\left(\pi, \vec{G}_{(0)}^+ + [\vec{G}_{(0)}]\right)$ associé à la même trajectoire après avoir traversé S. Pour une direction donnée $\vec{u}$, si l'on fait correspondre à chaque Π_k^- le Π_k^+ correspondant à la même valeur de k, on obtient une correspondance entre les éléments du faisceau de 3-plans passant par le 2-plan π associé à $\vec{u}$. L'étude de cette correspondance équivaut à étudier la correspondance entre les intersections des 3-plans Π_k^- et Π_k^+ avec le 2-plan π' normal à π,

qui, comme nous avons dit en *b*, reste fixe; ces intersections, que nous appellerons d_k et d_k^+, sont, évidemment, les droites définies par les vecteurs $\vec{G}'_k$ et $\vec{G}'_k + \left[\vec{G}_{(0)}\right]'$, où $\vec{G}'_k$ et $\left[\vec{G}_{(0)}\right]'$ sont les projections normales des $\vec{G}(\vec{u}, k)$ et $\left[\vec{G}_{(0)}\right]$ sur Π'. Ainsi, le problème est ramené à étudier la correspondance $d_k \to d_k^+$, entre les droites de π' qui passent par l'origine, à partir de l'application vectorielle

$$\vec{G}'_k \to \vec{G}'_k + \left[\vec{G}_{(0)}\right]', \tag{3}$$

Cette application étant affine, la correspondance entre les droites est aussi linéaire.

Si avant la traversée de S, $\vec{u}$ est générique, ce qui se traduit par la propriété pour $\vec{G}'_{(\infty)}$ d'être non parallèle à $\vec{G}'_{(0)}$, on doit envisager les cas suivants :

α. Si $\vec{G}'_{(0)} + \left[\vec{G}_{(0)}\right]' = \lambda\vec{G}'_{(\infty)}$, le vecteur image par l'application (3) est toujours situé sur la même droite; à toutes les droites d_k correspond une même droite d_k^+, la correspondance entre droites est dégénérée et $\vec{u}$ est spécial après avoir traversé S.

β. Si $\vec{G}'_{(0)} + \left[\vec{G}_{(0)}\right] \neq \lambda\vec{G}'_{(\infty)}$, on trouve les droites propres, en cherchant les solutions de l'équation

$$\vec{G}'_{(0)} + \left[\vec{G}_{(0)}\right]' + k\vec{G}'_{(\infty)} = \lambda\left(\vec{G}'_{(0)} + k\vec{G}'_{(\infty)}\right), \tag{4}$$

où, λ est un scalaire. Si $\left[\vec{G}_{(0)}\right]' = 0$ (3) est l'identité; si $\left[\vec{G}_{(0)}\right]' = \lambda\vec{G}'_{(\infty)}$, il y a une droite propre unique et si $\left[\vec{G}_{(0)}\right]' \neq \lambda\vec{G}'_{(\infty)}$, le nombre de droites propres est 2.

Si avant la traversée de S, $\vec{u}$ est spécial, ce qui équivaut à dire que $\vec{G}'_{(\infty)}$ est parallèle à $\vec{G}'_{(0)}$, on doit envisager deux cas :

γ. Si $\vec{G}'_{(\infty)} \wedge \left[\vec{G}_{(0)}\right]' = 0$, le vecteur image par l'application (3) est toujours situé sur la même droite et $\vec{u}$ est aussi spécial après avoir traversé S.

δ. Si $\vec{G}'_{(\infty)} \wedge \left[\vec{G}_{(0)}\right]' \neq 0$, les droites d_k^+ sont toutes distinctes et $\vec{u}$ devient générique quand on traverse S.

e. L'expression de $c_2^{(1)}$, dépendant de $\vec{G}_{(0)}$, nous montre que la deuxième courbure peut avoir aussi une discontinuité. Par raison de simplicité, nous cherchons la discontinuité $[c_2^2]$ de son carré et nous faisons l'hypothèse que $E[c_2^2]$ est toujours, en valeur absolue, plus petite que la valeur initiale de Ec_2^2. Dans ces conditions, on trouve

$$\begin{aligned} E|[c_2^2]| &= |[Ak^2 + 2kG_{(0)\alpha}B^\alpha + G'_{(0)\alpha}G'^{\alpha}_{(0)}]| \\ &= |2k[G_{(0)\alpha}]B^\alpha + [G'_{(0)\alpha}G'^{\alpha}_{(0)}]| = |[G'_{(0)\alpha}][G'^{\alpha}_{(0)}] + 2(a+bk)|, \end{aligned} \tag{5}$$

avec, $a = [G'_{(0)\alpha}]\, G^{\alpha}_{(0)}$, $b = [G_{(0)\alpha}]\, B^{\alpha}$, et nous pouvons dire que *la discontinuité du carré de la deuxième courbure est fonction linéaire de k.*

On sait (²) que le tenseur $\varphi_{\alpha\beta}$ peut s'exprimer au moyen du produit extérieur

$$\varphi_{\alpha\beta} = l_{\alpha} b_{\beta} - l_{\beta} b_{\alpha}, \tag{6}$$

où le vecteur b_{α} est un vecteur orthogonal et non colinéaire à $\vec{l}$ et dont on peut choisir la direction dans un certain 2-plan Γ tangent au cône élémentaire le long de $\vec{l}$. L'intersection du 2-plan Γ avec l'espace associé à $\vec{u}$ (qu'est un 3-plan) a, au moins, dim 1 ; mais le vecteur $l \in \Gamma$ n'appartenant pas au dit espace, on peut affirmer que l'intersection envisagée est une droite bien déterminée de Γ, ne contenant pas $\vec{l}$. Donc, on peut choisir $\vec{b}$ sur cette droite, qui est aussi orthogonale à $\vec{u}$, de façon que pour un repère R_u relatif à la direction $\vec{u}$ considérée, orthonormé et formé avec les vecteurs $\vec{e}_{(0)} = \vec{u}$, $\vec{e}_{(1)} = \vec{E}/E$, on aura, $b_0 = 0$, et de plus, $l_u = l_0$ et

$$G'_{(0)0} = G'_{(0)1} = [G_{(0)}]'_0 = [G_{(0)}]'_1 = 0.$$

Alors

$$[G'_{(0)\alpha}][G'^{\alpha}_{(0)}] = [G_{(0)i'}][G^{i'}_{(0)}]' = +(l_0)^4 b_{i'} b^{i'}, \qquad (i' = 2, 3). \tag{7}$$

Si l'on pose $e_{\varphi} = b_{\alpha} b^{\alpha}$ ($= -b_i\, b^i$, par rapport à R_u) et appelle α l'angle formé par $\vec{b}$ et sa projection normale $\vec{b}'$ dans π', on a

$$-b_{i'} b^{i'} = e_{\varphi} \cos^2 \alpha \tag{8}$$

et, après substitution dans (7),

$$[G'_{0(\alpha)}][G'^{\alpha}_{(0)}] = -(l_0)^4\, e_{\varphi} \cos^2 \alpha. \tag{9}$$

Finalement, si nous introduisons le tenseur « énergie de saut » $\tau^{[\Delta F]}_{\alpha\beta\lambda\mu} = e_{\varphi}\, l_{\alpha} l_{\beta} l_{\lambda} l_{\mu}$ dans (9), on obtient, après substitution dans (5), l'expression suivante pour la discontinuité du carré de c_2 :

$$E\,|[c_2^2]| = \left| -\tau^{[\nabla F]}_{0000} \cos^2 \alpha + 2(a + bk) \right|. \tag{10}$$

(*) Séance du 9 mai 1960.

(¹) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2143.

(²) A. LICHNEROWICZ, *Radiations gravitationnelles et électromagnétiques en relativité générale*, Roma-Instituto Matematico de l'Università, 1958.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur le transfert de quantité de mouvement au sein d'un liquide perturbé par le passage d'une carène de surface.* Note (*) de M. **Robert-Jean Balquet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans deux Notes précédentes ([1]) nous avons montré que la loi de mouvement d'une carène remorquée sous tractions constantes à l'aide du dynamomètre à inertie équipant le bassin d'essai de carènes de l'École Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes, ne pouvait être établie qu'en admettant l'existence d'un sillage assimilable, moyennant certaines hypothèses alors précisées, à une carène liquide liée rigidement à la maquette.

Le but de cette étude est de préciser la forme de ces hypothèses afin d'en permettre un contrôle expérimental puis d'évaluer l'inertie complémentaire due à la présence du sillage. (Nous montrerons également que ce sillage, mis en évidence en régime varié existe aussi en régime permanent.)

En conservant les notations déjà utilisées dans ([1]) et en appelant R $(V, dV/dt)$ la résistance à la marche de la carène à la vitesse V sous une accélération dV/dt, c'est-à-dire la projection sur la direction de V de la résultante des actions hydrodynamiques de l'eau sur cette carène, il est toujours possible d'écrire la loi du mouvement sous la forme

$$T = R\left(V, \frac{dV}{dt}\right) + f(V) + (m + M)\frac{dV}{dt}. \tag{1}$$

De plus la résistance en régime varié peut toujours s'exprimer en fonction de la résistance en régime permanent à la même vitesse et de l'accélération par un développement de la forme

$$R\left(V, \frac{dV}{dt}\right) = R_0(V) + \frac{dV}{dt} R'_0(V) + \ldots \tag{2}$$

avec

$$R_0(V) = R(V, 0), \qquad R'_0(V) = \left(\frac{dR\left(V, \frac{dV}{dt}\right)}{d\left(\frac{dV}{dt}\right)}\right)_{\frac{dV}{dt}=0}. \tag{3}$$

Lorsque la carène est suffisamment fine l'hypothèse de l'existence d'un potentiel des vitesses est alors probablement vérifiée; on constate que le diagramme des inerties [diagramme B dans la référence ([1])] est constitué par un réseau de droites, ce qui signifie que le développement (2) peut être limité au premier terme en dV/dt.

La loi de mouvement (1) peut alors se mettre sous la forme

$$\frac{dV}{dt} = \frac{T - f(V) - R_0(V)}{m + M R'_0(V)}, \tag{4}$$

expression analogue à celle déjà donnée dans la Note citée en référence.

Évaluation de l'inertie complémentaire due au sillage. — Dans tout ce qui suit nous ne considérerons que les composantes des forces et des quantités de mouvement suivant la direction de la vitesse de la maquette.

Tout régime permanent correspondant à l'instant t à une translation rectiligne uniforme de la carène ne peut exister que s'il a été précédé d'un régime transitoire de durée t_0 ; par conséquent la quantité de mouvement Qt transférée au liquide à l'instant t est *a priori* fonction de la période initiale d'accélération

$$Qt = Qt_0 + R_0(V)(t - t_0), \tag{5}$$

avec

$$Qt_0 = \int_0^{t_0} R\left(V, \frac{dV}{dt}\right) dt. \tag{6}$$

A la seule condition que l'accélération dV/dt reste petite durant le régime transitoire (ou simplement finie si la carène est suffisamment fine), le développement (2) peut être limité au premier terme en dV/dt et la quantité de mouvement Qt_0 peut s'écrire

$$Qt_0 = \int_0^{t_0} R_0(V)\, dt + \int_0^{V} R'_0(V)\, dV, \tag{7}$$

V désignant la vitesse en régime permanent, c'est-à-dire à l'instant t_0.

La quantité de mouvement du liquide à un instant t correspondant à une translation rectiligne uniforme de la carène est ainsi la somme de deux termes dont l'un seulement est fonction du temps ; ce terme est le seul susceptible de représenter une quantité de mouvement effectivement transférée au liquide :

$$Qt = \int_0^{t} R_0(V)\, dt + \int_0^{V} R'_0(V)\, dV. \tag{8}$$

Le second terme fonction seulement de la vitesse n'introduit de résistance qu'en régime varié ; n'étant pas transféré au fluide, il représente en outre la quantité de mouvement d'une carène liquide liée au navire.

On doit donc considérer que même en régime permanent le milieu liquide est perturbé non par la carène réelle de masse M mais par une carène fictive de masse $M + \Delta M$ telle que la majoration relative de masse soit donnée par l'expression

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{1}{V}\int_0^{V} \frac{R'_0(V)}{M}\, dV. \tag{9}$$

Cette quantité est donc égale à la valeur moyenne de $R'_0(V)/M$ dans l'intervalle o, V.

Quelques résultats expérimentaux. — Les graphiques 1 et 2 représentent les variations de l'accroissement de résistance dû au régime varié $[R(V, dV/dt) - R_0(V)]$ en fonction de la vitesse V et de l'accélération dV/dt, pour deux modèles de cargo ayant respectivement 1,75 et 1,42 m de longueur. On remarquera que pour ces deux navires, relativement peu fins, la limitation au premier terme en dV/dt du développement (2) est parfaitement justifiée dans toute la gamme des accélérations réalisées.

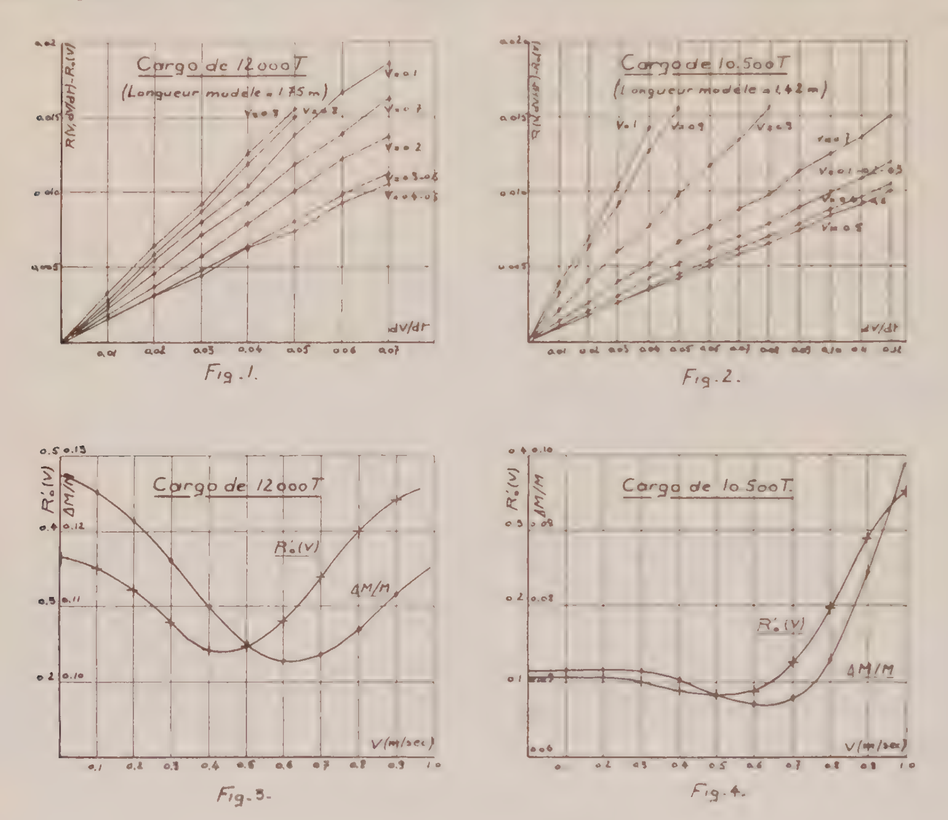


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Les figures 3 et 4 représentent les variations de $R'_0(V)$ et de la majoration relative de masse de ces deux navires en fonction de leur vitesse de remorquage V. On remarquera que les $\Delta M/M$ sont du même ordre de grandeur pour les deux navires mais que le bateau le plus fin possède également le $\Delta M/M$ le plus faible.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) R.-J. BALQUET, *Comptes reudus*, 248, 1959, p. 1118 et 1289.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'écoulement d'un liquide conducteur à travers un diaphragme, en présence d'un champ magnétique.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse** et **Yves Poirier**, transmise par M. Charles Camichel.

L'expression de la perte de charge créée par le diaphragme apparaît sous la forme d'un binome comportant un terme proportionnel à la vitesse et dépendant de l'induction magnétique et un terme proportionnel au carré de la vitesse et indépendant de l'induction.

On considère un tube de section circulaire et de diamètre intérieur D dans lequel est disposé un diaphragme biseauté à mince paroi, comportant un orifice circulaire de diamètre d centré sur l'axe du tube. Un liquide électriquement conducteur (mercure) coule dans le tube. Deux prises de pression situées de part et d'autre du diaphragme permettent de mesurer la différence de pression h, exprimée en hauteur de liquide, créée par l'écoulement à travers le diaphragme. Un champ magnétique aussi uniforme que possible est appliqué normalement à l'axe du tube.

L'expression de h obtenue par voie dimensionnelle, est, avec les notations habituelles (1), de la forme

$$h = \frac{V\nu}{gD} f(R_e, M),$$

expression qui met en évidence le nombre de Reynolds classique $R_e = VD/\nu$ et le nombre de Hartmann $M = BD(\sigma/\eta)^{1/2}$.

Les expériences sont effectuées sur deux ouvrages géométriquement semblables entre eux.

Une première série d'expériences utilise l'ouvrage défini par les valeurs numériques suivantes : D = 7,0 mm, d = 1,075 mm, l'épaisseur du diaphragme égalant 1 mm, la température du mercure étant de 17,8° C. Le diaphragme est situé à 15 mm de la prise de pression amont et à 55 mm de la prise de pression aval. L'ouvrage est placé dans l'entrefer d'un électro-aimant dont les pièces polaires, de section circulaire, ont un diamètre de 100 mm. L'axe du tube et celui des pièces polaires, tous deux horizontaux, se coupent orthogonalement. Les pièces polaires s'épanouissent symétriquement de part et d'autre des deux prises de pression de l'ouvrage. Les valeurs de h sont mesurées à l'aide d'un manomètre sensible à 10^{-2} mm Hg.

Les résultats, représentés sur la figure jointe, montrent la variation du paramètre $hgD/V\nu$ en fonction de R_e, pour diverses valeurs de M. On voit que les points s'alignent sur des droites sensiblement parallèles.

Pour M = 0, la direction de la droite passe par l'origine, ce qui permet d'écrire $hg\,D/V\nu = kR_e$, expression qui est de la forme $h = \lambda\,V^2/2g$, k et λ étant des constantes numériques positives. Les propriétés de l'écoulement sont donc ici celles d'un écoulement très turbulent, tout au moins dans la limite des expériences.

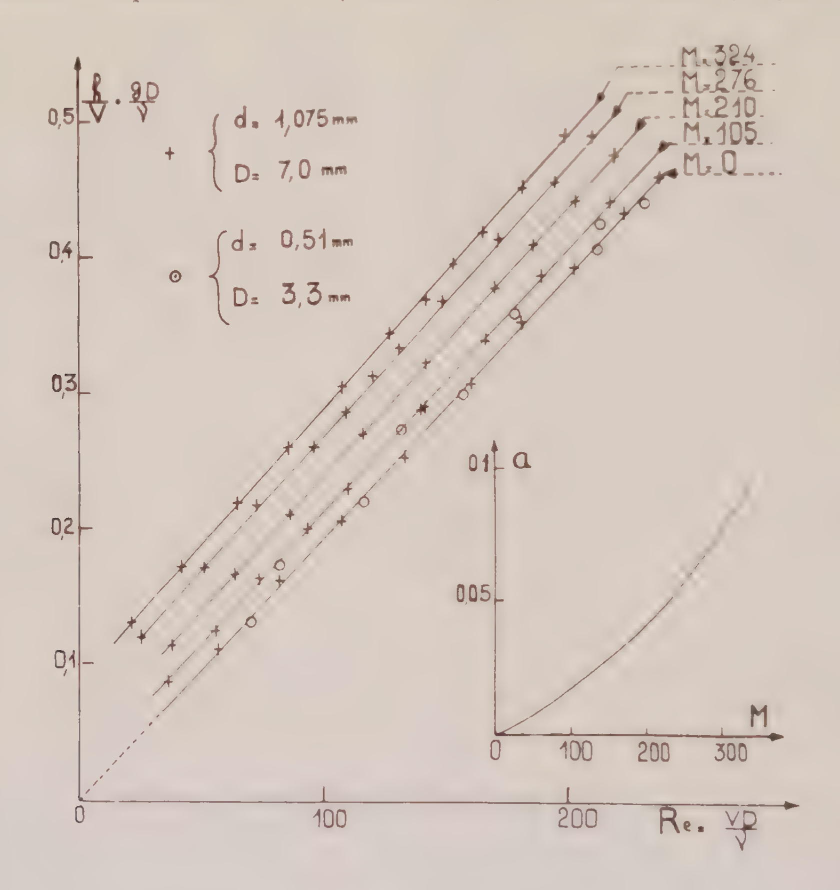
Pour $M \neq 0$, on peut poser, a étant un coefficient positif fonction de M, nul pour $M = 0$:

$$\frac{hgD}{V\nu} = a(M) + \lambda R_e,$$

ce qui donne

$$h = a(M)\frac{V\nu}{gD} + \lambda\frac{V^2}{2g}.$$

La différence de pression est alors la somme d'un terme proportionnel à la vitesse et dépendant de M (donc, de B), et d'un terme proportionnel



au carré de la vitesse et indépendant de B. Le facteur a (M) étant croissant avec M, comme le montre la figure, le premier terme du binome ci-dessus tend à devenir prédominant lorsqu'on augmente B et qu'on maintient R_e constamment égal à l'une des plus petites valeurs explorées. Les courbes montrent également que, lorsque l'ouvrage fonctionne initialement en ouvrage « court », ce qui est ici le cas pour $M = 0$, l'imposition du champ provoque une diminution du débit pour une même charge motrice disponible. Un tel effet est donc de sens opposé à celui déjà constaté dans les tubes rectilignes et uniformes initialement parcourus par un courant turbulent, correspondant il est vrai à la zone de transition [2].

Une deuxième série d'expériences est effectuée sur un ouvrage géométriquement semblable au précédent, caractérisé par D = 3,3 mm et d = 0,51 mm, disposé dans le même entrefer que celui initialement utilisé. Les mesures sont effectuées pour des valeurs de M respectivement égales à 0 et à 105. Les points expérimentaux se placent avec une assez bonne précision sur les droites correspondantes déjà tracées, quoique systématiquement un peu en dessous de ces droites. Ce léger décalage peut provenir d'un biseautage imparfaitement semblable des orifices ou d'un défaut d'uniformité du champ magnétique. A cette réserve près, la similitude des dimensions linéaires se trouverait vérifiée dans le cadre des hypothèses faites.

Notons pour terminer que l'analyse dimensionnelle donnerait également la relation suivante, équivalente à celle écrite plus haut

$$h = \frac{V^2}{2g} f(R_e, M),$$

relation qui correspond à la forme classique généralement utilisée dans l'étude des pertes de charge des systèmes en charge. L'expression initialement retenue, qui aboutit à une représentation géométrique simple, nous a paru de ce fait préférable.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) E. Crausse et Y. Poirier, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2772 et 250, 1960, p. 2533.

(2) J. Hartmann et F. Lazarus, *Hg-Dynamics I, Mathematisk-fysike Meddelelser*, 15, n° 6, 1937. E. Crausse et Y. Poirier, *Publications Scientifiques de l'Université d'Alger*, série B, 3, n° 1, mars 1957.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Faculté des Sciences d'Alger.*)

HYDRAULIQUE. — *Étude expérimentale de l'effet d'échelle sur la cavitation dans les turbomachines hydrauliques.* Note de M. **Jean Beaufrère**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note précédente, nous avons analysé cet effet d'échelle et trouvé son sens de variation en fonction de la chute d'essai choisie. Nous voulons maintenant vérifier les résultats obtenus et donner une loi empirique de variation du coefficient σ_{T_a} de Thoma correspondant à l'apparition de la cavitation.

L'étude expérimentale a été réalisée sur la plateforme d'essais de modèles réduits de turbines d'Électricité de France à Chatou, dont les caractéristiques sont indiquées dans *Aménagement d'une station d'essais de modèles réduits de turbomachines au Laboratoire National de Chatou* de M. P. Bourguignon.

Pour caractériser l'état de cavitation, nous devons utiliser :

— les grandeurs énergétiques : mesure du rendement;

— les pressions acoustiques émises par les bulles de cavitation :

— Observations des impulsions à l'oscilloscope, étude d'oscillogrammes;

— Mesure du niveau moyen de bruit. Analyse de fréquence du bruit;

— Mesure de la pseudo fréquence de cavitation.

— les observations visuelles :

— Stroboscopie;

— Photographie (au millionième de seconde);

— Cinéma ultrarapide (1500 à 3 000 images à la seconde).

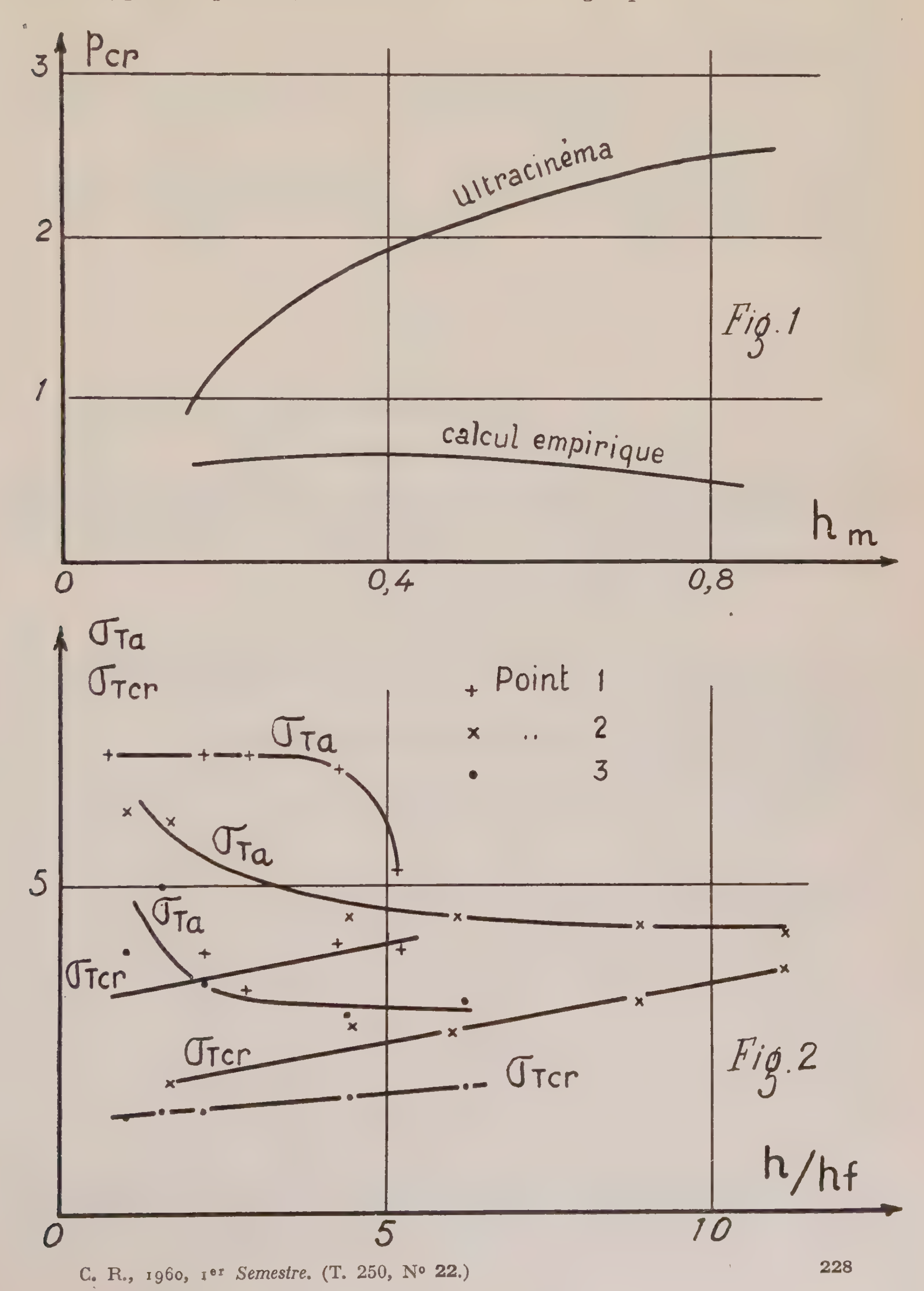
Tous ces procédés nous ont permis de déterminer de façon relativement précise le seuil d'apparition de la cavitation, et le seuil de cavitation critique correspondant à une chute de rendement de 1 %. Ces seuils sont caractérisés respectivement par les σ de Thoma σ_{T_a} et $\sigma_{T_{cr}}$.

Le σ_{T_a} est déterminé par les observations visuelles et par les points où les courbes de rendement, de bruit et de fréquence, sensiblement rectilignes en régime non cavitant, présentent une nette discontinuité. Le σ_{T_a} choisi est donc une valeur moyenne des trois valeurs ainsi obtenues, et la précision de cette méthode est comprise entre 5 et 10 %.

Le $\sigma_{T_{cr}}$ est déterminé uniquement par la courbe de rendement et sa précision ne dépend que de la fidélité des mesures sur la plate-forme d'essais, qui est de l'ordre de 0,2 %. Mais ce $\sigma_{T_{cr}}$ ne caractérise pas forcément une nette aggravation des dangers de cavitation et il faut s'assurer que le $\sigma_{T_{cr}}$ obtenu correspond bien à une chute rapide du rendement.

L'étude de la variation de l'effet d'échelle avec la chute d'essai a été réalisée sur deux modèles réduits de turbines Kaplan à axe horizontal, destinées à équiper des groupes « bulbes » : le modèle « Rance » et le modèle « Cambeyrac ».

Dans le σ_T de Thoma, le terme qui risque de sentir le plus grand effet d'échelle à l'apparition de la cavitation est la pression critique, supposée constante quelle que soit la chute d'essai et égale à la pression de vapeur. Si ceci était vrai, la loi de variation du σ_{Ta} en fonction de la chute d'essai serait hyperbolique; or, cette loi doit être corrigée pour obtenir une bonne



représentation du phénomène expérimental, et nous avons pris une fonction exponentielle comme fonction correctrice :

$$\sigma_{T_n} = A + \frac{B}{h} + C e^{-D \frac{h}{h_F}}$$

h, chute d'essai;
h_F, chute d'essai en similitude de Froude;
A, B, C, D, constantes qui dépendent des caractéristiques de la turbine et du point de fonctionnement étudié.

Nous pouvons alors déterminer une loi de variation de la pression critique telle que le nouveau σ ainsi déterminé ne subisse pas d'effet d'échelle à l'apparition de la cavitation.

Posons

$$\sigma_{H_c} = \frac{p - h_c}{h} = A.$$

Il vient

$$p_{cr} = h_{pr} - p_c \left| 1 - B \frac{h_F}{p_c} \ldots \frac{h}{p_c} \ldots \right|.$$ [illegible]

Nous comparons cette loi de variation avec celle obtenue en déterminant la pression dans les bulles de cavitation : l'étude à l'ultracinéma permet de suivre l'évolution d'une bulle, et de calculer la pression cherchée grâce à une adaptation des résultats de Lord Rayleigh :

$$P = P(t) + \rho \left| RR'' + \frac{3}{2} R'^2 + \frac{2\sigma}{R} \right|.$$

P(t), pression statique au centre de la bulle s'il n'y avait pas de cavitation;
ρ, densité de l'eau;
R, R′, R″, rayon de la bulle. Dérivées première et seconde:
σ, tension superficielle.

L'ensemble des résultats est reproduit par les figures 1 et 2.

RELATIVITÉ. — *Sur les identités de conservation d'une généralisation de la théorie du champ unifié asymétrique.* Note (*) de M. **Nguyen Phong Chau**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Récemment, M.-A. Tonnelat a proposé une généralisation de la théorie du champ unifié d'Einstein-Schrödinger. Les équations de la théorie obtenues à partir d'un lagrangien généralisé

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1, \qquad \mathcal{L}_0 = \mathcal{G}^{\mu\nu} K_{\mu\nu}, \qquad \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial g^{\mu\nu}} = -\varkappa\sqrt{-g}\, T_{\mu\nu},$$
$$K_{\mu\nu} = a R_{\mu\nu} + a' R_{\nu\mu} + b \tilde{R}_{\nu\mu} + b' \tilde{R}_{\mu\nu} + c P_{\mu\nu} + d \tilde{P}_{\mu\nu} + e \Gamma_\mu \Gamma_\nu$$

par variations libres de $g^{\mu\nu}$ et de $\Gamma^\rho_{\mu\nu}$ sont

$$K_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} K = \varkappa T_{\mu\nu}, \tag{1}$$

$$G^{\mu\nu}{}_{\rho} = 0 \quad (^1). \tag{2}$$

En se limitant à un cas particulier ou

$$ab' - ba' = 0,$$

on peut écrire (1) et (2) d'une façon assez simple en termes de $\mathcal{G}^{\mu\nu}$, Γ_ρ et de la connexion $L^\rho_{\mu\nu}$ de torsion nulle

$$L^\rho_{\mu\nu} = \Gamma^\rho_{\mu\nu} + \left(\frac{1}{3} + \frac{m}{2}\right)\delta^\rho_\mu \Gamma_\nu + \left(-\frac{1}{3} + \frac{m}{2}\right)\delta^\rho_\nu \Gamma_\mu,$$

$$m(a' + b') = \frac{2}{3}(a' - b') \qquad \text{ou} \qquad m(a + b) = \frac{2}{3}(a - b). \tag{3}$$

On a

$$K_{\mu\nu} = a W_{\mu\nu} + a' W_{\nu\mu} + b \tilde{W}_{\nu\mu} + b' \tilde{W}_{\mu\nu} + c Q_{\mu\nu} + d \tilde{Q}_{\mu\nu} + p(\partial_\mu \Gamma_\nu - \partial_\nu \Gamma_\mu) + q \Gamma_\mu \Gamma_\nu, \tag{4}$$

$$p \mathcal{F}^\nu + q \mathcal{G}^{\underline{\nu\sigma}} \Gamma_\sigma = 0, \tag{5}$$

$$D_\rho \mathcal{S}^{\underset{+-}{\mu\nu}} = r \delta^\mu_\rho \mathcal{S}^\nu + t \delta^\nu_\rho \mathcal{S}^\mu. \tag{6}$$

$W_{\mu\nu}$, $Q_{\mu\nu}$ étant les deux contractions du tenseur de courbure formé avec les $L^\rho_{\mu\nu}$, $\tilde{W}_{\mu\nu}$, $\tilde{Q}_{\mu\nu}$ celles du tenseur de courbure formé avec les $\tilde{L}^\rho_{\mu\nu} = L^\rho_{\nu\mu}$:

$$p = \left(\frac{1}{6} - \frac{15}{8} m^2\right)(a + b - a' - b') + c - d + \frac{5m}{2}(c + d),$$

$$q = \left(\frac{1}{3} - \frac{3m^2}{4}\right)(a + b + a' + b') + e,$$

$$r = \frac{2}{3}\,\frac{c + d}{a + b - a' - b'} - \frac{1}{3}\left(1 + \frac{3m}{2}\right), \qquad t = r + \frac{2}{3},$$

$$\mathcal{S}^{\mu\nu} = (a + b)\mathcal{G}^{\mu\nu} + (a' + b')\mathcal{G}^{\nu\mu}, \qquad \mathcal{S}^\nu = \partial_\sigma \mathcal{S}^{\underset{\vee}{\nu\sigma}} \quad (^2).$$

Les systèmes (5) et (6) sont équivalents à (2). Mais (6) à lui seul détermine sauf cas particulier les $L^\rho_{\mu\nu}$ en fonction des $\mathcal{S}^{\mu\nu}$, donc des $\mathcal{G}^{\mu\nu}$ d'une

façon unique. Il résulte donc de la définition (6) de la connexion quatre identités de conservation. Dans cette Note on se propose de les expliciter, de les mettre sous la forme d'une divergence ordinaire en introduisant un « pseudo-tenseur d'impulsion-énergie » et de donner l'expression de l'impulsion-énergie totale sous la forme d'une divergence ordinaire.

On suivra de près la marche des calculs réalisés par Schrödinger dans son cas ([3]).

2. Posons

$$\Lambda^{\rho}_{\alpha\beta} = L^{\rho}_{\alpha\beta} - \delta^{\rho}_{\beta} L^{\sigma}_{\alpha\sigma}, \qquad \Lambda_{\alpha\beta} = L^{\lambda}_{\alpha\beta} L^{\rho}_{\lambda\rho} - L^{\lambda}_{\alpha\rho} L^{\rho}_{\lambda\beta}, \qquad \mathfrak{A} = \mathfrak{S}^{\alpha\beta}\Lambda_{\alpha\beta}.$$

Utilisant (6) on vérifie facilement la relation suivante :

$$(7) \qquad \delta\mathfrak{A} = -\left(W_{\alpha\beta} + \frac{3t}{2} Q_{\alpha\beta}\right)\delta\mathfrak{S}^{\alpha\beta} + \partial_{\rho}\left(\Lambda^{\rho}_{\alpha\beta}\,\delta\mathfrak{S}^{\alpha\beta} + 3t L^{\sigma}_{\alpha\sigma}\,\delta\mathfrak{S}^{\alpha\rho}\right).$$

Posons ensuite

$$I = \int \left(W_{\alpha\beta} + \frac{3t}{2} Q_{\alpha\beta}\right)\mathfrak{S}^{\alpha\beta}\, d\tau.$$

on établit sans difficultés, toujours en se servant de (6),

$$(8) \qquad \delta I = \int \left(W_{\alpha\beta} + \frac{3t}{2} Q_{\alpha\beta}\right)\delta\mathfrak{S}^{\alpha\beta}\, d\tau + \int \partial_{\rho}\left[\mathfrak{S}^{\alpha\beta}\,\delta L^{\rho}_{\alpha\beta} - \delta^{\rho}_{\beta}\mathfrak{S}^{\alpha\beta}\,\delta L^{\sigma}_{\alpha\sigma} + \frac{3t}{2}\left(\delta^{\rho}_{\beta}\,\delta L^{\sigma}_{\alpha\sigma} - \delta^{\rho}_{\alpha}\,\delta L^{\sigma}_{\beta\sigma}\right)\mathfrak{S}^{\alpha\beta}\right] d\tau.$$

3. Soit l'intégrale non invariante :

$$J = \int_G \mathfrak{A}\, d\tau$$

intégrée sur un domaine fixe G de V^4. Considérons un changement infinitésimal de repère de la forme

$$x'^{\alpha} = x^{\alpha} + \xi^{\alpha}.$$

Le changement total de J noté $\delta^* J$ dû à ce changement de repère est

$$(9) \qquad \delta^* J = \int_G \delta^*\mathfrak{A}\, d\tau + \int_G \partial_{\alpha}(\mathfrak{A}\xi^{\alpha})\, d\tau.$$

Utilisant (7) et la relation

$$(10) \qquad \delta^*\mathfrak{S}^{\alpha\beta} = \mathfrak{S}^{\sigma\beta}\,\partial_{\sigma}\xi^{\alpha} + \mathfrak{S}^{\alpha\sigma}\,\partial_{\sigma}\xi^{\beta} - \partial_{\sigma}(\mathfrak{S}^{\alpha\beta}\xi^{\sigma}),$$

on déduit

$$(11) \qquad \begin{aligned} \delta^* J = {} & -\int \Big\{ \partial_{\rho}\big[\xi^{\sigma}\big(\mathfrak{S}^{\rho\alpha} W_{\sigma\alpha} + \mathfrak{S}^{\alpha\rho} W_{\alpha\sigma} - \delta^{\rho}_{\sigma}\mathfrak{S}^{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}\big)\big] \\ & \qquad - \xi^{\sigma}\big[\partial_{\rho}\big(\mathfrak{S}^{\rho\alpha} W_{\sigma\alpha} + \mathfrak{S}^{\alpha\rho} W_{\alpha\sigma} - \partial_{\sigma} W_{\alpha\beta}\mathfrak{S}^{\alpha\beta}\big)\big]\Big\}\, d\tau \\ & - \frac{3t}{2}\int \Big\{ \partial_{\rho}\big[\xi^{\sigma}\big(2\,\mathfrak{S}^{\overset{\rho\alpha}{\vee}} Q_{\sigma\alpha} - \delta^{\rho}_{\sigma}\mathfrak{S}^{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}\big)\big] - \xi^{\sigma}\big(2\,Q_{\alpha\sigma}\mathfrak{S}^{\alpha}\big)\Big\}\, d\tau \\ & + \int \partial_{\rho}\Big[\mathfrak{A}\xi^{\rho} + \Lambda^{\rho}_{\alpha\beta}\,\delta^*\mathfrak{S}^{\alpha\beta} + 3t L^{\sigma}_{\alpha\sigma}\,\delta^*\mathfrak{S}^{\overset{\alpha\rho}{\vee}}\Big]\, d\tau. \end{aligned}$$

4. *a.* Si ξ^α, $\partial_\rho \xi^\alpha$ ainsi que $\partial_{\rho\sigma}\xi^\alpha$ s'annulent sur le bord de G il en sera de même des $\delta^\star \mathfrak{S}^{\alpha\beta}$ et des $\delta^\star L^\rho_{\alpha\beta}$ (4). La deuxième intégrale de (9) disparaît, $\delta^\star$ J se réduit à la variation de l'intégrale invariante I d'après (8), par suite est nulle. Comme ξ^σ peut être choisi arbitrairement dans G on déduit

$$(12) \qquad \partial_\rho(\mathfrak{S}^{\rho\alpha} W_{\sigma\alpha} + \mathfrak{S}^{\alpha\rho} W_{\alpha\sigma}) - \partial_\sigma W_{\alpha\beta}\mathfrak{S}^{\alpha\beta} + 3t\, Q_{\alpha\sigma}\mathfrak{S}^\alpha \equiv 0.$$

b. Tenant compte de (12) l'expression de (11) se simplifie. Utilisant (10) on explicitera alors les variations de $\mathfrak{S}^{\alpha\beta}$. Pour une transformation linéaire à vecteur ξ^α constant, $\mathfrak{A}$ se comporte comme un invariant, donc sa variation est nulle. Comme ξ^α sont arbitraires dans G on déduit donc

$$(13) \qquad \partial_\rho(\mathfrak{S}^{\rho\alpha} W_{\sigma\alpha} + \mathfrak{S}^{\alpha\rho} W_{\alpha\sigma} - \delta^\rho_\sigma \mathfrak{S}^{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}) - \partial_\rho(\delta^\rho_\sigma \mathfrak{A} - \Lambda^\rho_{\alpha\beta}\,\partial_\sigma \mathfrak{S}^{\alpha\beta})$$
$$+ \frac{3t}{2}\partial_\rho\Big(2\,\mathfrak{S}^{\underset{\vee}{\rho\alpha}} Q_{\sigma\alpha} - \delta^\rho_\sigma \mathfrak{S}^{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}\Big) + 3t\,\partial_\rho\Big(L^\lambda_{\alpha\lambda}\,\partial_\sigma \mathfrak{S}^{\underset{\vee}{\alpha\rho}}\Big) \equiv 0.$$

c. Les identités (13) permettent de simplifier encore l'intégrale (11). Considérons maintenant une transformation à $\partial_\sigma\xi^\alpha$ constants, qui est encore linéaire. $\mathfrak{A}$ se comporte toujours comme un invariant. Par le même raisonnement on aboutit à

$$(14) \qquad \mathfrak{S}^{\rho\alpha} W_{\sigma\alpha} + \mathfrak{S}^{\alpha\rho} W_{\alpha\sigma} - \delta^\rho_\sigma \mathfrak{S}^{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} - (\delta^\rho_\sigma \mathfrak{A} - \Lambda^\rho_{\alpha\beta}\,\partial_\sigma \mathfrak{S}^{\alpha\beta})$$
$$- \partial_\lambda(\mathfrak{S}^{\rho\alpha}\Lambda^\lambda_{\sigma\alpha} + \mathfrak{S}^{\alpha\rho}\Lambda^\lambda_{\alpha\sigma} - \delta^\rho_\sigma \mathfrak{S}^{\alpha\beta}\Lambda^\lambda_{\alpha\beta}) + \frac{3t}{2}\Big(2\,\mathfrak{S}^{\underset{\vee}{\rho\alpha}} Q_{\sigma\alpha} - \delta^\rho_\sigma \mathfrak{S}^{\underset{\vee}{\alpha\beta}} Q_{\alpha\beta}\Big)$$
$$+ 3t L^\lambda_{\alpha\lambda}\,\partial_\sigma \mathfrak{S}^{\underset{\vee}{\alpha\rho}} - 3t\,\partial_\lambda\Big(\mathfrak{S}^{\underset{\vee}{\rho\lambda}} L^\tau_{\sigma\tau} + \delta^\lambda_\sigma \mathfrak{S}^{\underset{\vee}{\alpha\rho}} L^\tau_{\alpha\tau} - \delta^\rho_\sigma \mathfrak{S}^{\underset{\vee}{\alpha\lambda}} L^\tau_{\alpha\tau}\Big) \equiv 0.$$

5. La formule (12) peut être déduite directement des identités de Bianchi (5) et du système (6). Dans le cas $t = 0$ (donc $r = -2/3$), (6) se réduisent aux équations étudiées par L. Bouche. Alors (12), (13), (14) ont exactement la même forme que celles signalées par Schrödinger. Dans le cas $t \neq 0$, certains nouveaux termes apparaissent. Nous étudierons leurs contributions dans les équations approchées du mouvement. Il est facile de vérifier que dans l'hypothèse $\mathcal{L}_1 = 0$, les identités (12) restent encore identités pures si l'on utilise toutes les équations de champs.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2327.

(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3125.

(3) *Proc. Roy. Iri. Acad.*, 52 A, 1948.

(4) LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, p. 253.

(5) S. MAVRIDÈS, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2482.

RELATIVITÉ. — *Covariance générale et lois de conservation.* Note de M. **Philippe Droz-Vincent**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le théorème de Nœther est appliqué à une action lagrangienne invariante par rapport aux changements de coordonnées curvilignes. L'emploi de dérivées de Lie permet de construire des intégrales conservatives covariantes.

1. En Relativité restreinte les lois de conservation du moment cinétique et de l'impulsion-énergie d'un champ peuvent se déduire du théorème de Nœther [1] grâce à l'invariance de l'intégrale d'action par rapport au groupe des rotations et à celui des translations [2]. On peut alors, par intégration sur une hypersurface du genre espace, définir des grandeurs intégrales dont chaque composante correspond à un groupe à un seul paramètre de transformations : par exemple la composante P_4 de l'impulsion peut être associée au groupe des translations le long de l'axe Ox^4. Par contre, dans une théorie affine, où l'on considère une action invariante dans tout changement de coordonnées curvilignes, les lois de conservation résultant du théorème de Nœther ne permettent plus de distinguer sans ambiguïté une impulsion et un moment cinétique, parce que le groupe des déplacements nous fait défaut. Si nous voulons cependant définir des intégrales conservatives il faudra accepter qu'elles dépendent d'un groupe de transformations plus ou moins arbitraire. Afin d'être covariantes elles devront être scalaires. On cherchera donc à former des densités vectorielles conservatives.

2. L'énoncé du théorème de Nœther envisage à la fois une variation des grandeurs de champ Q_A et une transformation de coordonnées.

Ce double processus $(Q_A \to Q'_A \to Q'_{A'})$ définit une transformation qu'on suppose dépendre d'un nombre fini de paramètres ε^j. Dans cette transformation, aux $\delta Q_A = Q'_{A'} - Q_A$, correspond, pour l'action A de densité $\mathfrak{L}$, la variation

$$\delta A = -\int \partial_\mu \theta^\mu \, dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3 \wedge dx^4,$$

où θ^μ est la pseudo-densité de E. Nœther :

$$\theta^\mu = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial Q_{A\mu}} (Q_{A\nu}\xi^\nu - \delta Q_A) - \mathfrak{L}\xi^\mu. \tag{1}$$

On écrit $Q_{A\mu}$ pour $\partial_\mu Q_A$. La transformation envisagée comporte le changement infinitésimal de coordonnées

$$x^{\mu'} = x^\mu + \xi^\mu.$$

Dans la suite, pour avoir une intégrale d'action invariante, on se bornera à des transformations qui se réduisent à un changement de coordonnées.

Alors si les Q_A sont des tenseurs ou des connexions affines on aura simplement

$$\partial Q_A = X(\vec{\xi})\, Q_A - \xi^\nu Q_{A\nu}, \tag{2}$$

où pour tout $\vec{v}$ contravariant $X(\vec{v})$ désigne l'opérateur de dérivation de Lie associé à $\vec{v}$.

En portant (2) dans (1) et en posant

$$\mathfrak{T}^\mu(\vec{v}) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial Q_{A\mu}} X(\vec{v})\, Q_A - v^\mu \mathcal{L}, \tag{3}$$

on obtient l'expression suivante qui fait apparaître le pseudo-tenseur canonique d'impulsion-énergie $\mathfrak{T}^\mu{}_\nu$:

$$\theta^\mu = 2\xi^\nu \mathfrak{T}^\mu{}_\nu - \mathfrak{T}^\mu(\vec{\xi}). \tag{4}$$

Le théorème de Nœther assure la conservation de θ^μ. Dans les théories affines de la gravitation $\partial\mathcal{L}/\partial Q_{A\mu}$ est une densité tensorielle, donc $\mathfrak{T}^\mu(\vec{\xi})$ est une densité vectorielle.

3. θ^μ et $\mathfrak{T}^\mu{}_\nu$ étant conservatifs, $\mathfrak{T}^\mu(\vec{\xi})$ le sera également s'il existe un système de coordonnées où les $\xi^\nu = \varepsilon^j \xi^\nu_j$ sont constants dans tout l'espace-temps. Dans une variété homéomorphe à R^4 il suffit, pour que ce système (*a priori* global) existe, que les ε^j soient en nombre ≤ 4 et que les $\vec{\xi}_j$ ne s'annulent jamais. C'est le cas pour tout groupe à un paramètre ε, sans point invariant, à trajectoires homéomorphes à R^1. Un tel groupe sera dit de « pseudo-translations ».

L'intégrale conservative

$$P = \int \mathfrak{T}^\mu(\vec{X})\, d\sigma_\mu \qquad (\vec{\xi} = \varepsilon\vec{X}) \tag{5}$$

est un scalaire que nous considérerons comme du genre énergie ou impulsion suivant que $\vec{X}$ est du genre temps ou espace.

4. Pour généraliser la notion euclidienne de moment cinétique par rapport à un 2-plan considérons deux groupes de « pseudo-translations », de générateurs $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$ ($\vec{\xi}_1 = \varepsilon\vec{X}_1$ $\vec{\xi}_2 = \varepsilon\vec{X}_2$, X_1 et X_2 opérateurs de dérivation de Lie pour $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$). Étant données deux fonctions quelconques f_1 et f_2, le vecteur $\vec{X}$:

$$\vec{X} = f_1\vec{X}_2 - f_2\vec{X}_1 \qquad (\vec{\xi} = \varepsilon\vec{X})$$

engendre un groupe à un paramètre qui généralise un groupe de rotations. La quantité

$$\theta^\mu(\vec{\xi}) = \varepsilon\mathfrak{M}^\mu$$

est alors déterminée par

$$\mathfrak{M}^{\mu} = 2 \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial Q_{\lambda\mu}} (f_1 X_2 - f_2 X_1) Q_{\lambda} + 2 X^{\mu} \mathcal{L} - \mathfrak{T}^{\mu}(\vec{X}). \tag{6}$$

Nous regarderons $\mathfrak{M}^{\mu}$ comme une densité de moment cinétique, tandis que le moment orbital densitaire sera

$$m^{\mu} = f_1 \mathfrak{T}^{\mu}(\vec{X}_2) - f_2 \mathfrak{T}^{\mu}(\vec{X}_1). \tag{7}$$

Le spin s^{μ}, nul pour un champ scalaire, peut être défini par

$$\mathfrak{M}^{\mu} = m^{\mu} + s^{\mu}. \tag{8}$$

En général $\mathfrak{M}^{\mu}$ est conservatif, m^{μ} et s^{μ} ne l'étant pas. $\mathfrak{M}^{\mu}$ détermine une intégrale première scalaire.

5. Pour $X_1^{\mu} = \delta^{\mu}_1$ on trouve $\mathfrak{T}^{\mu}(\vec{X}_1) = \mathfrak{T}^{\mu}_1$, composante du pseudo-tenseur canonique, etc. Avec $\xi^{\mu} = (-\varepsilon y, \varepsilon x, 0, 0)$ on aura $\mathfrak{M}^{\mu} = \mathfrak{M}_{12}{}^{\mu}$, composante du pseudo-tenseur moment cinétique densitaire, tandis que m^{μ} coïncide avec $x\mathfrak{T}^{\mu}{}_2 - y\mathfrak{T}^{\mu}{}_1$, etc. Aux intégrales premières usuelles qui sont des composantes de pseudo-tenseurs intégraux, le présent formalisme substitue des scalaires dépendant d'un groupe à un paramètre.

La coïncidence qui a lieu entre les pseudo-quantités et les intégrales scalaires pour certains groupes et certains choix de coordonnées justifie les définitions covariantes qu'on a données.

(1) E. Noether, *Nachr. kgl. Ges. Wiss.*, Göttingen, 1918, p. 235.

(2) J. Winogradzki, *Cah. Phys.*, n° 101, 1959, p. 17.

RELATIVITÉ. — *Propriétés globales des espaces-temps périodiques clos.* Note de M. **André Avez**, présentée par M. Joseph Pérès.

Si un espace-temps régulier est périodique et clos, il est à constante cosmologique positive en schéma fluide parfait-champ électromagnétique, et localement euclidien dans le cas extérieur.

Notations. — Ce sont celles de Lichnerowicz [1].

1. *Définition des espaces-temps réguliers, périodiques et clos.* — Soit R la droite numérique. Nous dirons qu'un espace-temps régulier V_4 est périodique et clos, s'il existe une variété à trois dimensions V_3, close, orientable, de classe C^4, et un homéomorphisme h, de classe C^4, de V_4 sur $V_3 \times R$ satisfaisant à :

a. Les variétés $h^{-1}(V_3 \times t)$, où $t \in R$, sont orientées dans l'espace.

b. Les variétés $\overset{-1}{h}(x \times R)$, où $x \in V_3$, sont orientées dans le temps.

c. La métrique $g_{\alpha\beta}$ de V_4 est de classe C^3 et il existe un nombre τ, appelé période, tel que si l'on désigne par (x, t) le point de V_4 $h^{-1}(x \times t)$, on ait pour $\forall t$, $\forall x$: $ds^2(x, t) = ds^2(x, t+\tau)$.

Avec ces notations, $t = f(x)$, f de classe C^0, sera l'équation d'une variété à trois dimensions de V_4, homéomorphe à V_3.

2. *Tenseur de Ricci en schéma fluide parfait-champ électromagnétique.* — Si k est la constante cosmologique, les équations d'Einstein s'écrivent

$$R_{\alpha\beta} = \chi\left[(\rho+p)\,u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2}g_{\alpha\beta}(\rho - p) + \frac{1}{4}g_{\alpha\beta}F_{\lambda\mu}F^{\lambda\mu} - F_{\alpha\rho}F_\beta{}^\rho\right] - \frac{1}{2}k g_{\alpha\beta}.$$

Un raisonnement dû à M. Lichnenowicz (*loc. cit.*, p. 143) montre que si ν_α est un vecteur unitaire temporel arbitraire et si $k \leq 0$, $R_{\alpha\beta}\nu^\alpha\nu^\beta > 0$.

3. *Une formule de cohomologie.* — Soit $\mathcal{R}$ la relation d'équivalence dans V_4 définie par $(x, t) \equiv (x', t')$ $(\mathcal{R}) \Leftrightarrow x = x'$, $t - t' = 0 \pmod{\tau}$. La variété quotient $W_4 = V_4/\mathcal{R}$ est homéomorphe à $V_3 \times T^1$ et de classe C^4, et $\mathcal{R}$ définit une projection $p : V_4 \to W_4$ de classe C^4. W_4 porte une métrique dont l'image réciproque dans V_4 est $g_{\alpha\beta}$.

Soit Σ une sous-variété de V_4 à trois dimensions, d'équation $t = f(x)$, f de classe C^1, orientée dans l'espace. La sous-variété de W_4, $p(\Sigma)$, est à trois dimensions, de classe C^1 et orientée dans l'espace. Sous nos hypothèses, on construit aisément sur W_4 un champ régulier φ_α, orienté dans le temps et fermé. Il se réduit donc sur $W_4 - p(\Sigma)$ à un champ de gradients $\partial_\alpha U$, et si v_α est un champ cofermé orienté dans le temps

$$\int_{W_4}\varphi_\alpha v^\alpha\,dv = \int_{W_4 - p(\Sigma)}\partial_\alpha U . v^\alpha\,dv = \int_{W_4 - p(\Sigma)}\nabla_\alpha(U v^\alpha)\,dv = \int_{p(\Sigma)}(U_1 - U_0)\,v^\alpha n_\alpha\,d\sigma,$$

où dv est l'élément de volume de W_4, $d\sigma$ l'élément d'aire de $p(\Sigma)$, n_α son vecteur unitaire normal, $U_1 - U_0$ la discontinuité de U à la traversée de $p(\Sigma)$.

Il est immédiat que $U_1 - U_0 = \int \partial_\alpha U\, dx^\alpha = \oint \varphi_\alpha\, dx^\alpha = \mathcal{L}$, où $\mathcal{L}$ est la période de φ_α ([2]), d'où

$$\int_{W_4} \varphi_\alpha v^\alpha\, dv = \mathcal{L} \int_{p(\Sigma)} v^\alpha n_\alpha\, d\sigma.$$

4. *Existence sur V_4 d'une variété Σ maximale.* — Un calcul facile montre que si a^α et b^α sont deux vecteurs, dont l'un temporel, d'une variété à métrique hyperbolique normale

(1) $$(a^\alpha b_\alpha)^2 \geq N(a_\alpha)\, N(b_\alpha).$$

Si le champ v_α du paragraphe 3 est tel que $N(v_\alpha) = 1$, sur $p(\Sigma)$, $n_\alpha v^\alpha$ est de signe constant et peut être supposé positif. D'après la formule (1) on a donc $n_\alpha v^\alpha \geq 1$ et la formule du paragraphe 3 donne

$$\left| \mathcal{L}^{-1} \int_{W_4} \varphi_\alpha v^\alpha\, dv \right| \geq \text{aire}\, p(\Sigma).$$

Comme le membre de gauche ne dépend pas de Σ, les aires des $p(\Sigma)$ ont une borne supérieure A.

Il existe une suite de variétés $\Sigma_i \subset V_4$, du type Σ, d'équation $t = f_i(x)$, telle que lim. aire $p(\Sigma_i) = A$. Comme W_4 est compact, les $f_i(x)$ (mod τ) sont également bornées; comme les Σ_i sont orientées dans l'espace, les $f_i(x)$ sont équi-continus. D'après le théorème d'Ascoli-Arzela on peut donc extraire de la suite $f_i(x)$ (mod τ) une suite convergeant uniformément vers une fonction $f_A(x)$ continue. Soit Σ_A la variété d'équation $t = f_A(x)$. Les Σ_i sont orientées dans l'espace et définissent un problème elliptique pour lequel on établit, par une technique due à Rado ([3]), la semi-continuité supérieure de l'aire. Par suite, aire Σ_A = aire $p(\Sigma_A) = A$ et Σ_A est minimale. De raisonnements dus à Gillis ([3]), Morrey ([4]) et Nash ([5]) on déduit que Σ_A est de classe C^3.

5. Soit Σ'_A une variété de V_4 telle que $p(\Sigma_A) = p(\Sigma'_A)$. Feuilletons V_4 par les variétés parallèles à $p(\Sigma_A)$. Leurs trajectoires orthogonales sont des géodésiques de vecteur unitaire ν_α. Du fait que $\nabla_\alpha \nu_\beta = \nabla_\beta \nu_\alpha$, $\nu^\alpha \nabla_\alpha \nu_\beta = 0$, on tire de $R_{\alpha\beta}\nu^\alpha = \nabla_\alpha \nabla_\beta \nu^\alpha - \nabla_\beta \nabla_\alpha \nu^\alpha$:

$$R_{\alpha\beta}\nu^\alpha \nu^\beta + \nabla_\alpha \nu_\beta \nabla^\alpha \nu^\beta = -\nu^\beta \partial_\beta (\nabla_\alpha \nu^\alpha).$$

Intégrons les deux membres à partir de Σ_A sur une géodésique précipitée, en remarquant que sur Σ_A : $\nu_\alpha = n_\alpha$, $\nabla_\alpha n^\alpha = 0$,

(2) $$H \equiv \int_0^s [R_{\alpha\beta}\nu^\alpha \nu^\beta + \nabla_\alpha \nu_\beta \nabla^\alpha \nu^\beta]\, ds = -\nabla_\alpha \nu^\alpha.$$

Intégrons cette fonction sur la partie V de V_4 dont $\Sigma'_A - \Sigma_A$ est le bord :

$$\int_V H\, dv = -\int_V \nabla_\alpha \nu^\alpha\, dv = \int_{\Sigma_A} \nu_\alpha n^\alpha\, d\sigma - \int_{\Sigma'_A} \nu^\alpha n_\alpha\, d\sigma.$$

Mais $\nu_\alpha = n_\alpha$ sur Σ_A et, d'après la formule (1), $\nu^\alpha n_\alpha \geq 1$ sur Σ'_A, donc

$$\text{aire } \Sigma'_A \leq \text{aire } \Sigma_A - \int_V H\, dv. \tag{3}$$

Comme aire $\Sigma'_A =$ aire Σ_A, on a $\int_V H\, dv \leq 0$.

Cas extérieur ($R_{\alpha\beta} = 0$). — Un calcul facile montre que $\nabla_\alpha \nu_\beta \nabla^\alpha \nu^\beta \geq 0$, l'égalité n'étant obtenue que si $\nabla_\alpha \nu_\beta = 0$. Les formules (2) et (3) entraînent donc $\nabla_\alpha \nu_\beta = 0$. V, et par suite V_4, puisque $p(V) = W_4$, sont donc réductibles. Comme $R_{\alpha\beta} = 0$, V_4 est localement euclidien et la proposition B est satisfaite [1].

Cas intérieur ($k \neq 0$). — D'après le paragraphe 2 si $k \leq 0$, dans certains domaines de V_4, $R_{\alpha\beta}\nu^\alpha \nu^\beta > 0$. Mais cela entraînerait $H > 0$ incompatible avec (3). Donc $k > 0$.

(1) Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris.

(2) P. Bidal et G. de Rham, *Comm. Math. Helv.*, 19, 1946-1947.

(3) P. Gillis, *Studia Mathematica*, 8, 1938, p. 68-77.

(4) C. B. Morrey, *Ann. math. studies*, n° 33, Princeton, 1954, p. 101-159.

(5) J. Nash, *Proc. nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 43, 1957, p. 754-758.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'étude du champ nucléaire avec une distribution rigide de la charge (protonique) à l'aide de la théorie de la Relativité générale.* Note (*) de M. **Jean Gottlieb**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les recherches commencées par Reissner [1] dès l'année 1916 et continuées par d'autres chercheurs [[2] à [7]] ont montré que le formalisme de la théorie de la Relativité générale n'est pas applicable seulement à la gravitation, mais aussi aux phénomènes électriques, à condition de supposer une distribution de charge rigide, pour éviter les forces pondéromotrices à caractère magnétique.

En partant de cette hypothèse, le formalisme de la théorie de la Relativité générale devait être applicable aussi à la distribution protonique rigide. On suppose [8], [9], que la distribution protonique est donnée par

$$(1)\qquad \rho(r)=\begin{cases}\rho_0 & \text{pour}\quad r\leq A,\\ \rho_0\, e^{-\alpha(r-A)^2} & \text{pour}\quad A<r\leq R\qquad \text{avec}\quad \alpha=(R-A)^{-2}\ln 2.\end{cases}$$

Pour étudier le champ du noyau on peut employer d'après M. Nuyens [10] la métrique

$$(2)\qquad ds^2=-f_1(r)\,dr^2-r^2(d\theta^2+\sin^2\theta\, d\varphi^2)+f_4(r)\,dt^2$$

correspondant aux équations d'Einstein $b\,[R_{ik}-(1/2)\,g_{ik}\,R]=T_{ik}$. Nuyens trouve pour l'intérieur de la sphère

$$(3)\qquad (f_1)_i=\frac{r_i}{\omega};\qquad (f_4)_i=\frac{\omega}{r_i}\left(C_1\int_0^{r_i} r_i^{\frac{3}{2}}\,\omega^{-\frac{3}{2}}\,dr_i+C_2\right)^2,$$

avec

$$(4)\qquad \omega=r_i-\varkappa c^3\int_0^{r_i}\rho(r_i)\,r_i^2\,dr_i\qquad \text{et}\qquad \varkappa=-\frac{1}{bc}$$

et pour l'extérieur la métrique de Schwarzschild. Des conditions de continuité à la surface de la sphère des potentiels einsteiniens, il résulte que

$$(5)\qquad C_1=\frac{1}{2}\varkappa c^4\rho(R)\left[\frac{\omega(R)}{R}\right]^{\frac{1}{2}};\qquad C_2=c-C_1\int_0^{R} r_i^{\frac{3}{2}}\,\omega^{-\frac{3}{2}}\,dr_i$$

et

$$(6)\qquad \lambda=\varkappa c^3\int_0^{R}\rho\, r_i^2\,dr_i;\qquad \left.\frac{d^2 r_e}{dr_i^2}\right|_R=\frac{\varkappa c^3\rho(R)\,R^2}{2(R-\lambda)}.$$

Dans le cas de la distribution considérée (1), l'intérieur d'un noyau, de rayon R, peut être divisé en deux domaines : la sphère centrale de rayon A, dont la métrique est

$$(7)\qquad ds^2=-\frac{dr_i^2}{1-\frac{\mu}{3}r^2}-r_i^2(d\theta^2+\sin^2\theta\, d\varphi^2)+\left(\frac{3C_1}{\mu}+C^2\sqrt{1-\frac{\mu}{3}r_i^2}\right)^2 dt^2$$

avec $\mu = \varkappa c^3 \rho_0$, et la couche sphérique, pour laquelle $A < r \leq R$, avec la métrique

$$(8) \qquad ds^2 = -\frac{dr_i^2}{\frac{\omega}{r_i}} - r_i^2 (d\theta^2 + \sin^2\theta \, d\varphi^2) + \frac{\omega}{r_i}\left(c - C_1 \int_{r_i}^{R} r_i^{\frac{5}{2}} \omega^{-\frac{3}{2}} dr_i\right)^2 dt^2$$

et, parce que $\rho(R) = \rho_0/2$ nous avons $C_1 = (c\mu/4)\sqrt{1 - (\lambda/R)}$.

On sait ([11]) que dans l'approximation semi-relativiste on a

$$f_4 = c^2 + 2\varphi \frac{q}{m},$$

où φ est le potentiel du champ et q/m la charge spécifique de la particule sur laquelle agit le champ. Puisque à l'extérieur de la sphère $\varphi = Ze/\varepsilon_0 r$ et $f_4 = c^2 [1 - (\lambda/r)]$ où ε_0 est la constante diélectrique du vide, à l'aide de (8) on obtient

$$(9) \qquad \lambda = \frac{2Zeq}{m\varepsilon_0 c^2} = -\frac{c^2 Ze}{4\pi b} \qquad \text{ou} \qquad b = \frac{\varepsilon_0 c^4 m}{8\pi q}.$$

Les résultats obtenus nous conduisent aux conclusions suivantes :

1° On peut s'attendre à la valeur (9) de la constante b, d'après son expression connue : $b = -c^4/8\pi k$ ([12]) dans le cas du champ gravifique, car les expressions du champ et du potentiel coulombiens sont obtenues à partir des expressions newtoniennes, en remplaçant la constante k par $-q/m\varepsilon$. Si le champ dans lequel on travaille n'est pas relatif au vide, on remplacera en (9) ε_0 par ε et b ne sera plus une constante universelle comme dans le cas gravifique. C'est une conséquence du fait que, contrairement aux actions gravitationnelles, les actions électriques se propagent avec une vitesse qui dépend du milieu. Ainsi *la signification physique de la constante b est en étroite liaison avec la propagation de la perturbation.*

2° *Le potentiel φ dans le cas de la distribution* (1) *a toujours un maximum dans l'intervalle* (A, R). Cela résulte du fait que

$$(10) \qquad \left.\frac{d\varphi}{dr_i}\right|_{r_i=A} = \frac{1}{\frac{2q}{m}} \left.\frac{d(f_4)_i}{dr_i}\right|_{r_i=A} > 0; \qquad \left.\frac{d\varphi}{dr_i}\right|_{r_i=R} = \left.\frac{d\varphi}{dr_e}\right|_{r_e=R} = \frac{\lambda c^2}{\frac{2R^2 q}{m}} < 0.$$

3° Le maximum de φ sera d'autant moins aigu, donc d'autant plus facile pour le passage d'une particule, que R sera plus grand comme il résulte de (10).

Ainsi, la théorie de la relativité générale permet d'obtenir certaines conclusions qualitatives sur l'intérieur du noyau. En ce qui concerne les conclusions quantitatives on ne peut avoir de précisions, d'autant plus qu'on ne connaît pas encore la distribution protonique des noyaux (pour lesquels on a très peu de données) ([13]) et l'on n'a pas introduit la quantification. Notre avis est que le point de vue de M. Louis de Broglie ([14]), qui demande de lier la théorie de la Relativité générale avec la Méca-

nique quantique est justifié, et, par conséquent, que les problèmes nucléaires ne peuvent pas être traités seulement à l'aide de la théorie de la Relativité ni, comme d'habitude, seulement à l'aide des considérations quantiques.

(*) Séance du 9 mai 1960.

([1]) H. Reissner, *Ann. Phys.*, 50, 1916, p. 106.
([2]) T. T. Vescan, *Acta Bolyaiana*, 2, 1948, p. 12.
([3]) T. T. Vescan, *Revue de Physique*, Acad. R. P. R., 2, n° 2, [illegible], p. [illegible].
([4]) T. T. Vescan, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2014; 247, 1958, p. 2301.
([5]) Z. Gábos, *Studii şi Cerc. de fizică*, 2, nos 3-4, 1951, p. [illegible].
([6]) J. Gottlieb, *Analele şt. ale Univ. Iaşi*, nouv. série, sect. I, t. IV, fasc. 2, 1958, p. 89.
([7]) J. Gottlieb, *Il Nuovo Cimento*, 10e série, 14, 1959, p. 1166.
([8]) W. Theis, *Naturwiss.*, 41, 1954, p. 184.
([9]) G. Szamosi, *Act. Phys. Hung.*, 3, 1954, p. 243.
([10]) M. Nuyens, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1925, p. 113.
([11]) Landau-Lifchitz, *Theoria polia* (en russe), O.G.I.Z., 1948, p. 284.
([12]) Th. de Donder, *La gravifique einsteinienne*, Gauthier-Villars, Paris, 1921.
([13]) K. Wildermuth, *Fortschritte der Physik*, 5, 1957, p. 421.
([14]) L. de Broglie, *Probleme de filozofie*, n° 4, 1954, p. 139.

(Chaire de Physique théorique de l'Université de Jassy, Roumanie.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Réfraction et réflexion totale des ondes dans les milieux en mouvement.* Note (*) de M. **André Metz**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des études récentes ont montré que *l'entraînement des ondes par le mouvement du milieu de propagation* ([1]) ne pouvait, en aucune façon, s'appliquer aux ondes lumineuses dans le vide.

Il s'applique aux ondes mécaniques, aux sons et aux ultrasons.

Le cas envisagé jusqu'ici a été celui où des ondes passent d'un milieu dans un autre où la vitesse de propagation des ondes est la même.

Dans le cas général, si c est la vitesse des ondes dans un milieu K et c' la vitesse dans le milieu K', considérons dans le milieu K, se dirigeant vers K', une onde plane AB au temps zéro, A étant un point sur la surface de séparation et B un point tel que la normale BD $= c$.

Soit v la composante de la vitesse de K' par rapport à K, *dans le plan d'incidence.*

(La composante perpendiculaire au plan d'incidence ne peut donner lieu à aucune déviation dans le cas d'ondes planes.)

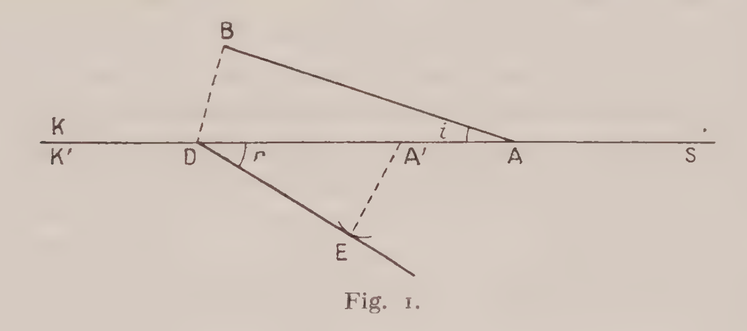


Fig. 1.

Au bout du temps $t = 1$, l'onde passe par le point D, mais le point du milieu K' qui se trouvait au temps zéro en A se trouve en A' tel que AA' $= v$, et la droite DE, trace de l'onde au temps $t = 1$, est tangente en E au cercle de centre A' et de rayon c'.

Si l'on appelle r l'angle ADE, on a AD $=$ AA' $+$ A'D, c'est-à-dire

$$\frac{c}{\sin i} = \frac{v + c'}{\sin r} \qquad \text{ou} \qquad \sin r = \frac{c' \sin i}{c - v \sin i},$$

formule qui, pour $v = 0$ donne celle (bien connue) de la réfraction ordinaire, et pour $c' = c$ celle qui a été établie antérieurement ([1]) pour deux milieux où la vitesse des ondes est la même.

Si les ondes traversent des couches successives (par exemple des couches, d'un même milieu, de vitesses différentes), les déviations s'ajoutent; ceci

s'applique même si ces couches sont d'épaisseur infinitésimale, et si la vitesse varie progressivement sur le parcours de ces ondes.

Il faut remarquer que la construction précédente n'est plus possible à partir d'un angle limite $i = \lambda$ tel que $c/\sin\lambda = v + c'$ ou $\sin\lambda = c/(v + c')$, et qu'il y a alors *réflexion totale* des ondes à la surface de séparation.

Cette réflexion totale ne peut exister que si $c < v + c'$.

A noter que la vitesse v doit être comptée négativement si le mouvement de K' par rapport à K est en sens inverse de celui des ondes, de sorte que par exemple, dans le cas où $c' = c$, dans un plan d'incidence donné, la réflexion totale ne peut avoir lieu, pour des ondes venant du milieu K, que pour des directions de sources (qu'on peut appeler « rayons sonores ») situées dans un certain angle $\mu = \pi/2 - \lambda$ *et dans un seul sens.*

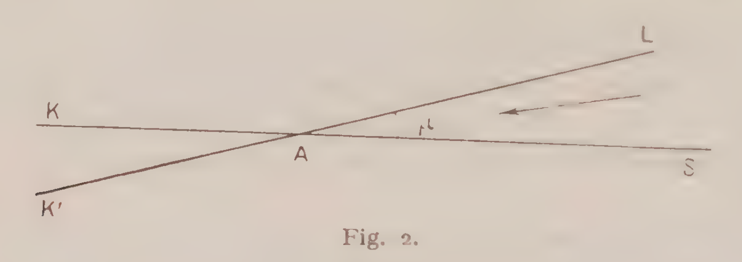


Fig. 2.

On peut donc écrire $\cos\mu = c/(v + c')$.

Les ondes venant du milieu K' subissent alors la réflexion totale si elles viennent d'une direction située dans l'angle opposé par le sommet.

Il peut y avoir également réflexion totale dans le cas de couches successives de vitesses différentes : les ondes s'infléchissent sur les premières couches rencontrées, puis se réfléchissent sur l'une d'elles.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) A. Metz, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2197 et 248, 1959, p. 1615.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La fusion des corpuscules en théorie fonctionnelle.* Note de Mme **Florence Destouches-Aeschlimann**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude d'un système de deux corpuscules à spin en théorie fonctionnelle relativiste. En certains cas un tel système a des états à ondes relatives constantes. Deux corpuscules de spin 1/2 forment ainsi un système fondu se comportant comme un corpuscule de spin 1. De là une justification physique du procédé formel de fusion.

1. La méthode de fusion de M. Louis de Broglie [1] en Mécanique ondulatoire usuelle apparaît comme un procédé formel pour construire un corpuscule de spin 1 à partir de deux corpuscules de spin 1/2. Cependant, on a tout lieu de penser que la fusion n'est pas seulement un procédé formel mais correspond à un processus physique : il y aurait un état dans lequel deux corpuscules complémentaires apparaîtraient comme fondus et se comporteraient comme un corpuscule de spin 1. Dès les débuts de la théorie de la fusion, J.-L. Destouches [2] avait interprété l'équation d'évolution de M. Louis de Broglie comme l'équation du barycentre des deux corpuscules et l'équation de condition comme l'équation exprimant l'évanescence du mouvement relatif autour du barycentre. Mais toute description dans le cadre de la Mécanique ondulatoire usuelle ne peut être satisfaisante, car elle exige l'utilisation de l'espace de configuration pour deux corpuscules et ceci ne peut s'accorder avec les transformations de Lorentz. De là des difficultés qui n'ont pu, jusqu'ici, être surmontées.

En théorie fonctionnelle, la situation est complètement changée parce qu'on n'a pas à utiliser l'espace de configuration. Chaque corpuscule est représenté par une fonction $u_j(\mathrm{P}, t)$, fonction de point de l'espace-temps, c'est-à-dire par un champ. Il n'y a aucune difficulté d'invariance par les transformations de Lorentz et la méthode de fusion prend dans cette théorie une signification physique satisfaisante.

2. En théorie fonctionnelle, deux corpuscules sont représentés par deux ondes u_1 et u_2 obéissant à des équations non linéaires [3]

$$(1)\qquad \mathfrak{L}_1 u_{1\alpha} = \mathcal{N}_{1\alpha} u_{1\alpha}, \qquad \mathfrak{L}_2 u_{2\beta} = \mathcal{N}_{2\beta} u_{2\beta}, \qquad \mathfrak{L}_j = {}_d\mathfrak{H}_j + i\hbar\frac{\partial}{\partial t}.$$

Si $u_{1\alpha}$ est la $\alpha^{\text{ième}}$ composante de u_1 et $u_{2\beta}$ la $\beta^{\text{ième}}$ de u_2, on définit *l'onde barycentrique* [3] u_{G} par ses composantes $u_{\mathrm{G},\alpha\beta}$ définies ainsi

$$(2)\qquad u_{\mathrm{G}}(\mathrm{P}, t)_{\alpha\beta} = u_1(\mathrm{P}, t)_\alpha . u_2(\mathrm{P}, t)_\beta.$$

De (1) et (2) résulte une équation d'ondes pour u_{G}.

On définit des *ondes relatives* par

$$(3)\qquad u_{r,1,\alpha\beta} = u_{1\alpha} . u_{\mathrm{G},\alpha\beta}^{-\frac{m_1}{\mathrm{M}}}, \qquad u_{r,2,\alpha\beta} = u_{2\beta} . u_{\mathrm{G},\alpha\beta}^{-\frac{m_2}{\mathrm{M}}},$$

où $M = m_1 + m_2$. De là on tire u_1 et u_2 en fonction de u_G et de $u_{r,1}$ et $u_{r,2}$. De (1), (2), (3), on obtient des équations pour l'onde barycentrique u_G et pour les ondes relatives $u_{r,1}$ et $u_{r,2}$.

On voit que $u_{r,1,\alpha\beta} \cdot u_{r,2,\alpha\beta} = 1$; on définit alors une *onde réduite* $u_{r,\alpha\beta}$ par

$$(4) \qquad u_{r,\alpha\beta} =_d u_{r,2,\alpha\beta} \cdot u_{r,1,\alpha\beta}^{-1} = u_{r,2,\alpha\beta}^{2} = u_{r,1,\alpha\beta}^{-2} = u_{1\alpha}^{-\frac{2m_2}{M}} \cdot u_{2\beta}^{\frac{2m_1}{M}}.$$

On obtient comme équation pour u_r :

$$(5) \qquad i\hbar \frac{\partial u_{r,\alpha\beta}}{\partial t} = \frac{2}{M}(m_1 \mathcal{H}_{2\beta} - m_2 \mathcal{H}_{1\alpha}) u_{r,\alpha\beta} + \frac{2u_{r,\alpha\beta}}{M}(m_2 u_{1\alpha}^{-1} \mathfrak{H}_1 u_{1\alpha} - m_1 u_2^{-1} \mathfrak{H}_2 u_{2\beta}).$$

Le mouvement relatif s'évanouit si $\arg u_{r,\alpha\beta} = 0$ pour $\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4$; ceci a lieu en particulier si $u_{r,\alpha\beta} = \text{Cte}$.

3. Nous dirons que deux corpuscules sont *fondus* si les ondes relatives $u_{r,1,\alpha\beta}$ et $u_{r,2,\alpha\beta}$ sont constantes ou encore si l'onde réduite $u_{r,\alpha\beta}$ est constante. Dans ces conditions, l'équation de l'onde barycentrique se réduit à

$$(6) \qquad i\hbar \frac{\partial u_{G,\alpha\beta}}{\partial t} = (\mathcal{H}_{1\alpha} + \mathcal{H}_{2\beta}) u_{G,\alpha\beta} - u_{G,\alpha\beta}^{1-\frac{m_1}{M}} \mathfrak{H}_1 u_G^{\frac{m_1}{M}} - u_{G,\alpha\beta}^{1-\frac{m_2}{M}} \mathfrak{H}_2 u_G^{\frac{m_2}{M}}.$$

Cette équation doit être complétée par la condition d'évanescence du mouvement relatif

$$(7) \qquad 0 = \frac{m_1}{M} \mathcal{H}_{2\beta} - \frac{m_2}{M} \mathcal{H}_{1\alpha} - \frac{m_1}{M} u_{G,\alpha\beta}^{-\frac{m_2}{M}} \mathfrak{H}_2 u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_2}{M}} + \frac{m_2}{M} u_{G,\alpha\beta}^{-\frac{m_1}{M}} \mathfrak{H}_1 u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_1}{M}}.$$

Il faut encore exprimer que ces deux équations (6) et (7) sont compatibles. Lorsqu'elles le sont, les équations correspondantes définissent un système fondu constituant un corpuscule de spin maximal 1 (spin 0 ou 1). On peut combiner linéairement les équations précédentes, puis les transformer en

$$(8) \qquad i\hbar \frac{\partial u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_1}{M}}}{\partial t} = \mathcal{H}_{1\alpha} u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_1}{M}} - \mathfrak{H}_1 u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_1}{M}}, \qquad i\hbar \frac{\partial u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_2}{M}}}{\partial t} = \mathcal{H}_{2\beta} u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_2}{M}} - \mathfrak{H}_2 u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_2}{M}}.$$

4. Si l'on a $m_1 = m_2$, les équations précédentes constituent les équations d'un corpuscule de spin 1 représenté par une onde $u_{I,\alpha\beta}$ si l'on pose

$$(9) \qquad u_{I,\alpha\beta} =_d u_{G,\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}.$$

Les équations (8) fournissent les équations de l'onde $u_{I,\alpha\beta}$ du corpuscule de spin 1 obtenu par fusion de deux corpuscules de spin 1/2 de même masse :

$$(10) \qquad i\hbar \frac{\partial u_{I,\alpha\beta}}{\partial t} = \mathfrak{H}_{1\alpha} u_{I,\alpha\beta} - \mathcal{H}_1 u_{I,\alpha\beta}, \qquad i\hbar \frac{\partial u_{I,\alpha\beta}}{\partial t} = \mathfrak{H}_{2\beta} u_{I,\alpha\beta} - \mathcal{H}_2 u_{I,\alpha\beta}.$$

On peut combiner ces équations de différentes façons et notamment par addition et soustraction.

4. Considérons le cas d'un grand nombre de paires identiques de corpuscules de spin 1/2 et examinons leur onde moyenne $u_{\mathrm{MI},\alpha\beta}$. Supposons remplies les hypothèses pour que le théorème de J. L. Destouches [4] soit valable, alors à la limite en probabilité, l'onde $u_{\mathrm{I},\alpha\beta}$ satisfait aux équations linéaires déduites de (6) et (7) :

(11) $$-i\hbar\frac{\partial u_{\mathrm{MI},\alpha\beta}}{\partial t} = \frac{1}{2}(\mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_2)\,u_{\mathrm{MI},\alpha\beta}, \qquad 0 = (\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2)\,u_{\mathrm{MI},\alpha\beta}.$$

Si l'on calcule des prévisions à l'approximation de la mécanique ondulatoire usuelle, on devra poser que l'onde $u_{\mathrm{MI},\alpha\beta}$ est la plus probable par suite on aura $\Phi_{\alpha\beta} = \mathrm{K}.u_{\mathrm{MI},\alpha\beta}$ où K est une constante permettant la normalisation de la fonction prévisionnelle $\Phi_{\alpha\beta}$. Alors $\Phi_{\alpha\beta}$ satisfait aux équations (11), ou encore par combinaison linéaire, à

(12) $$-i\hbar\frac{\partial \Phi_{\alpha\beta}}{\partial t} = \mathfrak{H}_1\Phi_{\alpha\beta}, \qquad -i\hbar\frac{\partial \Phi_{\alpha\beta}}{\partial t} = \mathfrak{H}_2\Phi_{\alpha\beta}.$$

En explicitant les opérateurs $\mathfrak{H}_1$ et $\mathfrak{H}_2$ qui sont déduits d'équations de Dirac, on obtient exactement les équations de M. Louis de Broglie des corpuscules de spin 1. Ainsi sans utiliser l'espace de configuration et en respectant l'invariance vis-à-vis des transformations de Lorentz, la théorie fonctionnelle permet de justifier la méthode de fusion : la fusion de deux corpuscules correspond à un état de mouvement tel que le mouvement autour du barycentre s'évanouisse. Ce qui précède s'étend immédiatement au cas de la fusion d'un système de n corpuscules.

(1) L. de Broglie, *Une nouvelle théorie de la lumière*, Hermann, Paris, 1935.
(2) J.-L. Destouches, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1594; *J. Phys. Rad.*, sér. VII, 6, 1935, p. 329-335; *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 387 et 921.
(3) F. Aeschlimann, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 117-122.
(4) J.-L. Destouches, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2722.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La fusion en théorie fonctionnelle.*
Note de M. **Jean-Louis Destouches**, présentée par M. Louis de Broglie.

Définition d'une partie « fondue » d'un système de corpuscules. Propriétés des ondes de parties fondues. Forme des équations.

1. L'objet de cette Note est d'étendre au cas d'une partie quelconque les résultats obtenus par Mme Destouches-Aeschlimann [1] dans le cas de deux corpuscules. En théorie fonctionnelle [2] on admet que chaque corpuscule C_j d'un système S est représenté par une fonction u_j ayant des composantes $u_{j,\alpha}$ en nombre fini et chaque u_j obéit à une équation

$$(1) \qquad \mathfrak{L}_j u_j = Q_j; \qquad \mathfrak{L}_j = \mathfrak{H}_j - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \qquad (j = 1, \ldots, N),$$

où $\mathfrak{H}_j$ est un opérateur linéaire ne contenant pas $\partial/\partial t$ et Q_j une expression analytique non linéaire en u_j qui dépend, comme $\mathfrak{H}_j$, des autres fonctions u_k de S. En outre (1) satisfait au principe de relativité restreinte (Lorentz-invariance).

On appelle *onde barycentrique d'une partie* P_k de S la fonction u_{P_k} définie par

$$u_{P_k,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}(P, t) =_d \prod_{\in P_k} u_{j,\alpha_j}(P, t)$$

et *onde relative* d'un corpuscule C_j de P_k la fonction $u_{r,j}$ définie par

$$u_{r,j,\alpha_1,\ldots,\alpha_q} =_d u_{j,\alpha_j} \cdot u_{P_k,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}^{-\frac{m_j}{\mathrm{M}}},$$

où $\mathrm{M} = \sum m_k$ pour $C_k \in P_k$ et les m_j sont des coefficients positifs constants pour le moment arbitraires. De (1) résulte des équations pour u_{P_k} et pour les $u_{r,j}$. On a $\prod u_{r,j} = 1$ pour $C_j \in P_k$.

2. Nous appellerons *mouvement* d'un système S une solution $u_1, \ldots, u_N$ des équations (1). Nous dirons qu'une partie P de S est *fondue* pendant un intervalle de temps (t_0, t_1) d'un observateur si le mouvement est tel que les $u_{r,j}$ sont des constantes pendant (t_0, t_1) pour $C_j \in P_k$. Selon les interactions et les perturbations subies par S, la partie P peut être fondue pendant l'intervalle (t_0, t_1) et ne plus l'être à des instants antérieurs à t_0 ou postérieurs à t_1. Posons

$$\mathcal{H}^{(P)}_{j,\alpha_1,\ldots,\alpha_q} =_d u_{P,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}^{-\frac{m_j}{\mathrm{M}}} \mathfrak{H}_j u_{P,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}^{\frac{m_j}{\mathrm{M}}}; \qquad \mathcal{N}_{j,\alpha} = u_{j,\alpha}^{-1} \cdot Q_{j,\alpha},$$

$$\mathcal{S}^{(P)}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q} =_d \sum_{j \in P} \left({}^{t}\mathcal{N}_{j,\alpha_j} - \mathcal{H}^{(P)}_{j,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}\right),$$

l'indice ^{F} à gauche signifiant qu'on a substitué aux arguments u_i les valeurs correspondant à la fusion effectuée. Avec cette notation, les équations (1) ont pour conséquences les équations suivantes pour la partie fondue P :

$$i\hbar \frac{\partial u_{P,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}}{\partial t} = u_{P,\alpha_1,\ldots,\alpha_q} \cdot \mathcal{S}^{(P)}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q}; \tag{2}$$

$$^{F}\mathcal{H}_{j,\alpha_j} - \mathcal{H}^{(P)}_{j,\alpha_1,\ldots,\alpha_q} - \frac{m_j}{M} \mathcal{S}^{(P)}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q} = 0; \tag{3}$$

Il y a une équation d'évolution pour u_P et n équations de condition liées par une identité, soit en tout n équations indépendantes. La partie P peut être fondue si ces équations sont compatibles, sinon il est impossible qu'elle soit fondue. Dans un système S il peut y avoir plusieurs parties fondues disjointes $P_1, \ldots, P_n$. Chacune obéira à des équations de la forme précédente. *Un système physique* S *peut avoir des parties fondues pendant un intervalle de temps* (t_0, t_1); *une partie* P_k *peut ne pas être fondue avant* t_0 *ou après* t_1. *La fusion est un processus physique réel* (*et non un procédé formel purement mathématique*).

3. Soit S admettant des parties fondues disjointes $P_1, P_2, \ldots, P_p$ et supposons que ces parties viennent se fondre en une partie P. Chaque partie P_k obéit à des équations de la forme (2) et (3). Une fois la seconde fusion effectuée, l'onde u_P obéit à une équation d'évolution et à p équations de condition

$$i\hbar \frac{\partial u_{P,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}}{\partial t} = u_{P,\alpha_1,\ldots,\alpha_q} \sum_{k=1}^{p} {}^{F}\mathcal{S}^{(P_k)}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q}, \tag{4}$$

$$^{F}\mathcal{S}^{(P_k)}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q} - \frac{M_k}{M} \sum_{k=1}^{p} {}^{F}\mathcal{S}^{(P_k)}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q} = 0. \tag{5}$$

A ces équations, il faut encore ajouter les équations de condition de la forme (3) provenant de la première fusion et y effectuer la seconde fusion, soit $^{F}(3)$. *Les systèmes* (2), (3) *pour* P *et* (4), (5), $^{F}(3)$ *sont équivalents.* On vérifie d'abord que (2) est identique à (4) en établissant que

$$^{F}\mathcal{H}^{(P_k)}_{j,\alpha_1,\ldots,\alpha_k} = \mathcal{H}^{(P)}_{j,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}; \qquad \mathcal{S}^{(P)}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q} = \sum_{k=1}^{p} {}^{F}\mathcal{S}^{(P_k)}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q}$$

puis en combinant (5) et $^{F}(3)$, on obtient (3_P) et inversement de (3_P) par combinaisons linéaires, on a (5) et $^{F}(3)$. Ainsi, *qu'on effectue la fusion des corpuscules de parties disjointes* $P_1, \ldots, P_p$ *d'un système* S, *puis la fusion de ces parties, ou qu'on effectue directement la fusion de tous les corpuscules de la partie* $P = \cup P_k$, *on est conduit dans les deux cas aux mêmes équations d'évolution et de condition.* En particulier, on obtient le même corpuscule de spin maximal 3/2 en fondant trois corpuscules de spin 1/2 ou bien d'abord deux puis un troisième à la partie fondue, soit

$$^{F}(C_1, C_2, C_3) = {}^{F}({}^{F}(C_1, C_2), C_3).$$

4. Par des raisonnements de récurrence, on montre que *plusieurs fusions successives équivalent à une seule fusion* et que *si l'on effectue plusieurs fusions successives* $F_1, \ldots, F_k, \ldots, F_n$, *on peut remplacer des fusions consécutives* $F_i, F_{i+1}, \ldots, F_k$ *par une seule fusion* $F_{i,k}$.

Si P est une partie fondue, elle est objectivement fixée par les corpuscules qui la composent, quelle que soit la façon dont on l'a obtenue par des fusions successives.

5. Si l'on multiplie (2) par m_j/M et (3) par u_{P} et qu'on ajoute ces équations, on obtient un système d'équations équivalentes à (2) et (3). Multiplions les équations ainsi obtenues par $u_{\text{P}}^{m_j/\text{M}-1}$, elles se mettent sous la forme

$$(6) \qquad i\hbar \frac{\partial u_{\text{P}}^{\frac{m_j}{\text{M}}}}{\partial t} = ({}^{\text{F}}\mathcal{N}_j - \mathfrak{H}_j)\, u_{\text{P}}^{\frac{m_j}{\text{M}}}.$$

Les coefficients m_j ont été choisis arbitrairement; choisissons-les tous égaux entre eux, alors $m_j/\text{M} = 1/n$, et posons $u_1 =_d u_{\text{P}}^{1/n}$, alors u_1 satisfait au système d'équations

$$(7) \qquad i\hbar \frac{\partial u_1}{\partial t} = ({}^{\text{F}}\mathcal{N}_j - \mathfrak{H}_j)\, u_1 \qquad (j = 1, \ldots, n).$$

A l'approximation linéaire, $\mathcal{N}_j \simeq 0$, ces équations sont identiques à celles que M. Louis de Broglie [3] a placées à la base de sa théorie des particules à spin obtenues par fusion, si les $\mathfrak{H}_j$ sont les opérateurs déduits d'équations de Dirac de spin 1/2; on les obtient ici d'une façon purement déductive, cohérente et en respectant les exigences physiques.

6. Les phénomènes nucléaires, dans lesquels des particules de divers types apparaissent ou disparaissent ou sont transformées en d'autres particules, peuvent être décrits par des processus de fusion. La théorie fonctionnelle décrit donc ces phénomènes d'une manière différente de la théorie quantique usuelle et d'une façon beaucoup plus directement physique.

(1) F. Aeschlimann, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3593.

(2) J.-L. Destouches et F. Aeschlimann, *Les systèmes de corpuscules en théorie fonctionnelle*, Hermann, Paris, 1959.

(3) L. de Broglie, *Théorie générale des particules à spin*, Gauthier-Villars, Paris, 1re éd., 1942; 2e éd., 1954.

THÉORIE CINÉTIQUE. — *Sur la variation du coefficient de diffusion de translation avec la viscosité du solvant : terme correctif à la loi d'Einstein.* Note (*) de M. **Roger Cerf**, présentée par M. Jacques Duclaux.

En complétant l'équation de Langevin par une force dérivant d'un potentiel périodique on trouve une expression du coefficient de diffusion de translation qui diffère de celle d'Eistein lorsque la viscosité du solvant est faible.

MM. Daune et Varoqui m'ont récemment communiqué des résultats expérimentaux montrant que le coefficient de diffusion de translation n'est pas toujours proportionnel à l'inverse de la viscosité η_0 du solvant comme cela résulte de la formule d'Einstein :

$$D = \frac{kT}{f}, \tag{1}$$

où f est le coefficient de friction (égal à $6\,\pi\eta_0 a$ pour une sphère de rayon a).

On sait que, pour retrouver (1), Langevin écrit l'équation du mouvement en considérant que la particule est soumise à deux forces : un frottement de Stokes (le liquide dans lequel la particule diffuse est assimilé à un milieu continu) et une force stochastique. On a aussi retrouvé (1) (avec un f différent de celui de Stokes, mais toujours proportionnel à η_0) à l'aide de théories moléculaires, de sorte que la structure discontinue du liquide ne peut constituer une explication à elle seule.

Peut-être n'a-t-on pas accordé une attention suffisante au fait suivant : il existe une différence entre les forces que doit surmonter une petite molécule M dans un écoulement laminaire et celles qu'elle doit surmonter pour diffuser dans le liquide. Dans le premier cas M fait partie d'une couche (irrégulière) de molécules glissant sur deux couches contiguës, tandis que dans le deuxième cas M doit se frayer un passage toute seule.

On est ainsi conduit, pour les petites molécules, à compléter l'équation de Langevin projetée sur un axe Ox par une résistance supplémentaire dérivant d'un potentiel $E(x)$, périodique en x. Certains des résultats qu'on obtient de cette manière sont indépendants de la forme particulière de $E(x)$, d'autres en dépendent notablement. Le potentiel $E(x)$ qu'on choisira ici est uniquement un exemple qui permettra de voir quelques faits généraux.

On supposera que $E(x)$ est constitué par des morceaux de paraboles raccordés aux sommets de $E(x)$ conformément au schéma de la figure 1*a* qui représente une arche (de longueur λ_x) du potentiel périodique. Considérons en outre le potentiel $E'(x)$ de la figure 1*b* (où les paraboles sont les mêmes que celles de la figure 1*a*), et appelons P la probabilité pour qu'une molécule se trouvant initialement en A, passe en B.

On voit aisément que le coefficient de diffusion cherché est

$$(2) \qquad \mathrm{D} = \frac{1}{2}\mathrm{P}\lambda_x^2.$$

A partir de là le calcul de D est immédiat, car la valeur de P résulte d'un travail de Kramers ([1]). En supposant que sur la figure 1*a* $e \ll \mathrm{E}_0$ (ce qui n'est pas une hypothèse essentielle), j'ai obtenu

$$(3) \qquad \mathrm{D} = \frac{\lambda_x f}{2\pi m}\left(\frac{\mathrm{E}_0}{2\gamma}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\left(1 + \frac{4m\gamma}{f^2}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right]e^{-\frac{\mathrm{E}_0}{k\mathrm{T}}},$$

où m représente la masse de la particule et γ la courbure aux sommets

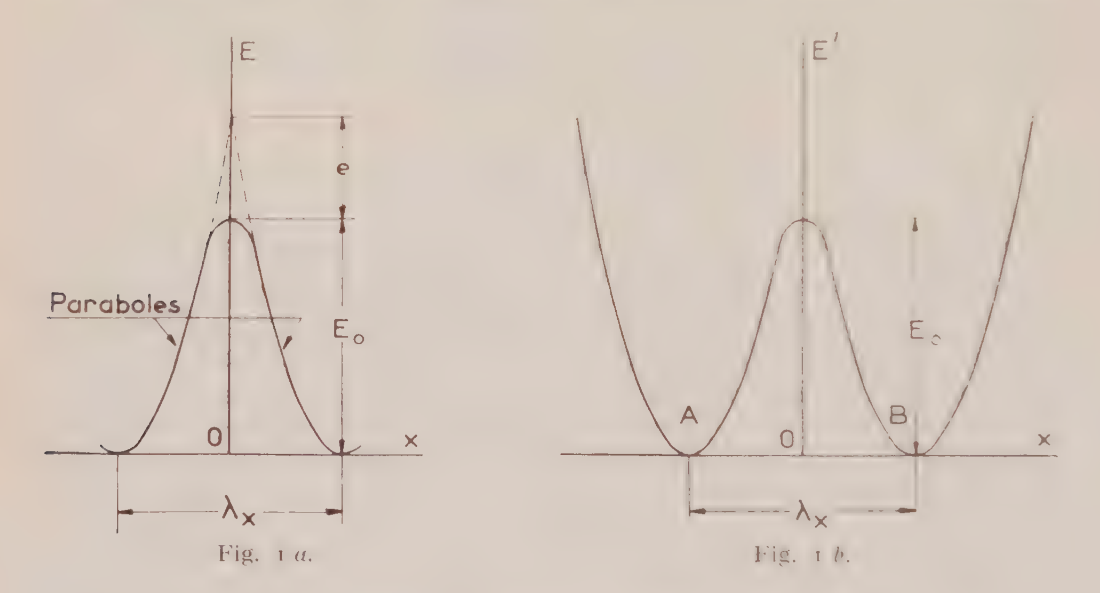


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*.

de $\mathrm{E}(x)$; f est un coefficient de friction proportionnel à η_0.

Lorsque η_0 est grand on a

$$(4) \qquad \mathrm{D} = \frac{\lambda_x}{2\pi f}\left(\frac{\gamma \mathrm{E}_0}{2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\mathrm{E}_0}{k\mathrm{T}}}$$

qui est inversement proportionnel à 1/D, et à cet égard du type (1).

Lorsque η_0 est petit on a

$$(5) \qquad \mathrm{D} = \frac{\lambda_x}{\pi}\left(\frac{\mathrm{E}_0}{2m}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{e^{-\frac{\mathrm{E}_0}{k\mathrm{T}}}}{1 + \frac{f}{2}\left(\frac{1}{m\gamma}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

et lorsque η_0 tend vers zéro 1/D tend vers la limite non nulle

$$(6) \qquad \frac{1}{\mathrm{D}_0} = \frac{\pi}{\lambda_x}\left(\frac{2m}{\mathrm{E}_0}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{\mathrm{E}_0}{k\mathrm{T}}}.$$

La figure 2 représente les variations de 1/D en fonction de η_0. Résumons les conclusions qui sont indépendantes du choix particulier de $\mathrm{E}(x)$ fait

plus haut : 1° l'extrapolation de $1/D$ à $\eta_0 = 0$ fournit une quantité $1/D_0$ différente de zéro, dont l'expression ne contient pas γ; 2° l'asymptote [donnée ici par (4)] est une loi du type Einstein; 3° la pente initiale (pour $\eta_0 = 0$) est deux fois plus petite que celle de l'asymptote.

Il faut noter que le calcul de Kramers fournissant P suppose $E_0 \gg kT$; E_0 peut dépendre du solvant et de la molécule qui diffuse, mais n'est sans doute, le plus souvent, que de l'ordre de kT. On retiendra pourtant que la courbe de la figure 2, où $1/D$ croît moins vite que η_0, est conforme à l'observation de Daune et Varoqui. Dès lors, il serait intéressant de

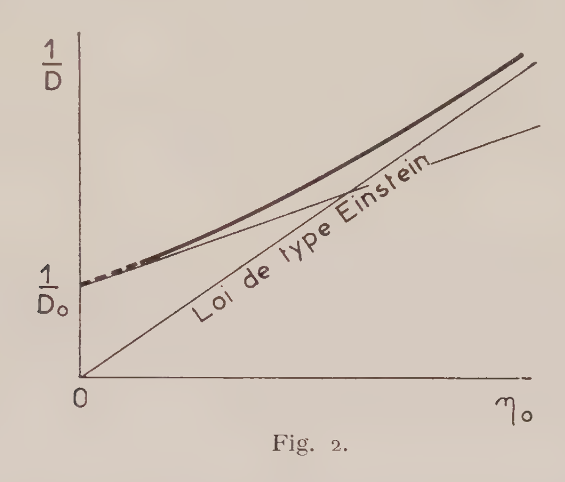


Fig. 2.

mesurer D pour des petites molécules dans des solvants de viscosités différentes de manière à déterminer expérimentalement D_0; (il faudra choisir des solvants fournissant des D_0 voisins).

Remarques. — 1° La situation est la même que pour une macromolécule en chaîne dont le temps de retard aux déformations contient deux termes, l'un proportionnel à la viscosité η_0 du solvant, l'autre à la viscosité interne η_i de la chaîne. La viscosité interne est une conséquence de l'existence de barrières de potentiel intramoléculaires limitant la libre rotation, et se détermine par des mesures dynamo-optiques dans des solvants de viscosités différentes.

2° Les considérations précédentes s'appliquent, on l'a souligné, à des petites molécules. Il ne faudrait pas en déduire qu'une relation de type (1) est toujours valable pour les macromolécules. En effet, la diffusion d'une molécule en chaîne peut être envisagée comme la superposition des mouvements d'unités relativement petites, et il faudrait savoir dans quelle mesure le phénomène envisagé ici doit être pris en considération dans ce cas.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) H. A. KRAMERS, *Physica*, 7, 1940, p. 284.

(*Faculté des Sciences
et Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Sur le choix expérimental des paramètres spécifiques du fluide dans les échanges de chaleur par convection.* Note (*) de MM. **Jacques Fauré** et **Jean-Pierre Leroux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Les nombreuses recherches expérimentales effectuées sur la convection forcée de la chaleur ont conduit à admettre, avec une bonne approximation, que le coefficient de convection local, α, variait, en régime turbulent, suivant la puissance 0,8 de la vitesse moyenne V de l'air convectant. Nous nous sommes alors posés la question suivante :

Étant donné qu'à chaque température de surface T_s du corps chauffé correspond une courbe différente de α en fonction de la vitesse, mais toujours de la forme

$$\alpha = KV^{0,8},$$

existe-t-il une température liée simplement à T_s et à la température de l'écoulement T_e, telle qu'en introduisant dans les nombres de Nusselt et de Reynolds la conductivité thermique et la viscosité de l'air à cette température, il n'existe qu'une courbe

$$Nu = K\,Re^{0,8}$$

indépendante de la température de surface T_s ?

Pour la résoudre, nous avons entrepris une étude systématique de α en fonction de la température T_s, que nous avons fait varier dans le même montage de 80 à 850° C, la température moyenne de l'écoulement T_e restant voisine de l'ambiante.

2. Notre appareillage, déjà décrit dans une Note précédente [1], se compose de deux cylindres concentriques de diamètre 9,2 et 50 mm, entre lesquels circule l'écoulement d'air. Le cylindre extérieur est en silice transparente, ce qui permet de mesurer par des procédés optiques la température du cylindre intérieur chauffé par effet Joule.

Les températures supérieures à 750° C, pour lesquelles l'émission de lumière visible est suffisante ont été déterminées par pyrométrie optique monochromatique. La mesure des températures plus basses a été réalisée par l'intermédiaire de minces revêtements luminescents. Deux méthodes ont été utilisées : la première, ou « méthode de couleur » exploite les variations spectrales, sous l'influence de la température, des émissions luminescentes provoquées par la lumière de Wood [2]. La deuxième ou « méthode de phosphorescence », fait intervenir la sensibilité thermique du phénomène de phosphorescence attaché aux émissions provoquées par la lumière de Wood modulée [3].

3. Les expériences ont montré une décroissance continue, en fonction de T_s, du coefficient de convection limite α atteint, quelles que soient les

conditions imposées à V et T_s, pour une longueur d'environ 20 fois le diamètre du cylindre chauffé. Lorsque V = 31 m/s, α passe de $12,8.10^{-3}$ W/cm².°C pour $T_s = 80$°C à $8,77.10^{-3}$ W/cm².°C pour $T_s = 800$°C. La pente de la courbe, pour les 100 premiers degrés à partir de la température ambiante correspond à une variation d'environ 7 %, résultat déjà formulé par Pelcé ([4]). Mais cette pente décroît régulièrement et la variation n'est plus que de 2,5 % entre 750 et 850° C.

4. Pour répondre à la question initialement posée, nous avons porté sur un graphique les nombres de Nusselt correspondant à nos expériences en fonction de la puissance 0,8 des nombres de Reynolds, pour la même vitesse de 31 m/s, les caractéristiques de l'air étant prises successivement à T_e, T_s, $T_m = (T_s + T_e)/2$ et $T_x = 0,3\ T_s = 0,7\ T_e$; ces deux dernières températures sont celles le plus souvent utilisées par les auteurs qui ont cherché à établir une courbe universelle $Nu = f(Re)(P_r)$ ([5]), ([6]). Nous avons utilisé les valeurs des paramètres de l'air fournies par Hilsenrath et Touloukian ([7]). La faible variation du nombre de Prandtl de l'air avec la température nous a permis de négliger son influence. Sur le graphique ainsi obtenu, seuls les points correspondant à la température T_m se répartissent sur une droite passant par l'origine.

D'autre part, dans l'intervalle de température étudié, d'après (7), la conductivité de l'air λ peut être représentée par une fonction de la forme

$$\lambda_{(T)} = AT^{0,8}$$

et la viscosité par une fonction de la forme

$$\nu_{(T)} = BT^{\frac{5}{3}}$$

(ce qui correspond d'ailleurs aux résultats de Sutherland entre 0 et 300° C).

Il semble donc que s'il existe une température unique T de référence pour calculer ces quantités, on doit avoir

$$(T) = K\,\nu_{(T)}^{(0,8)}\,\lambda_{(T)} = CT^{-0,53},$$

ce qui correspond exactement à nos résultats expérimentaux pour la variation de α en fonction de T_m.

Le choix de cette température qui permet de représenter tous nos résultats par la formule

$$Nu = 0,0184\ Re^{0,8}$$

semble donc avoir un réel intérêt.

5. L'avantage de ce choix nous est apparu d'autre part quand nous avons constaté, dans nos expériences à $T_s = 800$° C, que pour les vitesses inférieures à 20 m/s, les points de la courbe $\log \alpha = f(\log V)$ décrochaient de la droite de pente 0,8 obtenue pour les vitesses supérieures ([8]). Ce fait, incompréhensible lorsque les paramètres de l'air sont pris à la température de l'écoulement T_e (pour V = 20 m/s, Re = 13 000), devient

acceptable si nous les choisissons à $T_m = (T_0 + T_1)/2$ ($V = 20$ m/s, $Re = 2\,900$). En dessous de 20 m/s, près de la paroi chauffée, l'écoulement est dans un régime transitoire, fluctuant du laminaire au turbulent ; le coefficient de convection est donc inférieur à celui qui existerait en régime turbulent pour une même vitesse.

En résumé, il semblerait donc que cette température moyenne, que les anglo-saxons appellent température de film (5), ait dans le mécanisme de la convection une certaine importance. De toutes façons, son calcul immédiat et la variation approximative de α comme l'inverse de la racine carrée de cette température en font un outil commode pour les projets d'étude.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) C. Bory et J. Fauré, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1617.

(2) Thureau, *Étude d'une méthode de mesure des températures utilisant la sensibilité thermique des couleurs de fluorescence* (*Thèse*, Paris, 1955).

(3) Leroux, *Thèse* (sous presse).

(4) J. Pelce, *Convection forcée de la chaleur dans les espaces annulaires* (*Thèse*, Poitiers, 1960).

(5) B. Pinkel, *A Summary of N. A. C. A. Research on Heat Transfer and friction for Air flowing trough tube with large differences temperatures* (*Trans. A. S. M. E.*, 76, février 1954, p. 305).

(6) T. Harn et J. Okushi, *Turbulent Heat Transfer by forced convection with large temperature difference. 7th Japan Nat. Congress for Appl. Mech.*, 1957 (mars 1958, p. 381).

(7) J. Hilsenrath et Y. S. Touloukian, *The viscosity thermal conductivity and Prandtl Number for Air*, O_2, N_2, NO, H_2, CO, CO_2, H_2O, He *and* A. (*Trans. A. S. M. E.*, 76, août 1954, p. 967).

(8) J. Fauré, *Thèse 3e Cycle Thermodynamique*, Poitiers, 1958.

ACOUSTIQUE. — *Contribution à l'étude des zones de silence sonore et à la focalisation lointaine du son.* Note de MM. **Jean Ecollan**, **James Hieblot** et **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

Des expériences de focalisation sonore entreprises au Sahara sur une base d'environ 200 km mettent en évidence des signaux réfléchis à une hauteur équivalente de 120 km environ. Cette constatation évoque la possibilité d'étendre jusqu'à cette altitude et par cette méthode l'étude des températures et des vents dans l'atmosphère.

La découverte du fait qu'au-delà d'une zone de silence, on peut entendre une explosion couramment à 200-220 km de distance remonte à plus de 60 ans. L'explication en est la réfraction des trajectoires sonores en altitude recourbées vers le sol par un gradient de température d'air, ou un vent ayant en altitude une direction favorable. Le retour du son vers 210 km s'accompagne souvent d'une focalisation produisant des effets parfois intenses. Cet effet est soumis à des mesures par les météorologistes. La distribution de température de l'air en altitude étant assez bien connue, ils en déduisent les vents en altitude, jusque vers 47 ou 50 km, hauteur où se situe semble-t-il le sommet des trajectoires donnant lieu à focalisation. La méthode consiste à faire employer des charges de quelques dizaines de kilogrammes et à enregistrer le bruit au loin.

En vue d'étudier les focalisations liées aux explosions nucléaires, nous avons mis au point un appareillage d'écoute adaptable, soit aux explosions, soit aux tests très puissants. De plus, nos microphones sont directifs, réduisant le bruit de fond dû à l'agitation turbulente de l'air par un facteur que nous estimons être de 5 ou 6. Ceci est important, car nous pouvons reconnaître des signaux nettement inférieurs à ceux habituellement reçus.

Nous avons profité des tirs expérimentaux effectués en France dans le cadre de l'Année Géophysique par M. Facy, ingénieur en chef à la Météorologie Nationale, qui nous a fourni les renseignements nécessaires pour entreprendre nos expériences.

La figure 1 représente l'arrivée de quatre et peut-être de cinq trains d'ondes venant d'une explosion à 208 km de distance horizontale, le son arrivant à peu près du Sud-Ouest. Il est à noter qu'à la même distance mais à 8 km vers le Nord-Ouest, rien n'était enregistré. Il s'agit donc d'une focalisation sur le bord de la zone de silence. L'analyse du temps de propagation montre un sommet de trajectoire à 47 km de haut, le retour du son étant dû aux vents dominant à cette époque (avril 1959) et à ces altitudes, ainsi qu'au maximum de température bien connu qui caractérise cette couche.

L'appareillage ainsi mis au point a alors fonctionné au Sahara vers 26-28° de latitude, avec de petites explosions au Sud de Reggane et une réception

à Adrar, afin de travailler à la distance critique de 200-220 km, mettant en valeur la focalisation du son.

Or, nous y avons obtenu des résultats bien différents : très aisément des petits signaux ont été enregistrés mais à un niveau plus faible (3 à 5 baryes, contre 20 environ sur la figure 2), signaux nombreux, donc évoquant

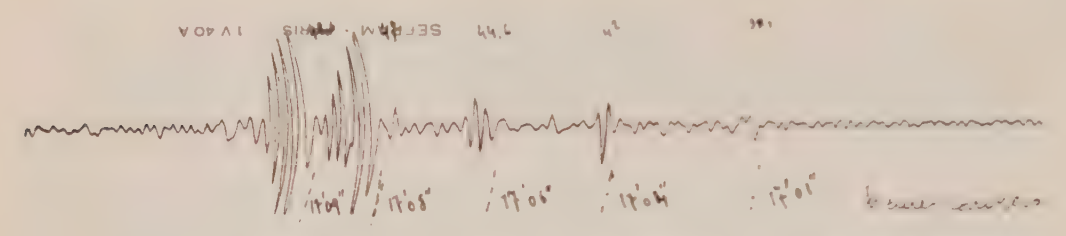


Fig. 1. — Focalisation sonore en France, 208 km environ, 11 mn de propagation.

beaucoup de trajectoires concourant au phénomène, mais surtout donnant des temps de propagation (15 mn 38 s, 17 mn 20 s, 17 mn 19 s, 17 mn 20 s, par exemple, la plus basse valeur observée étant de 13 mn 15 s mais pour une distance réduite à 140 km) beaucoup trop grands pour un sommet

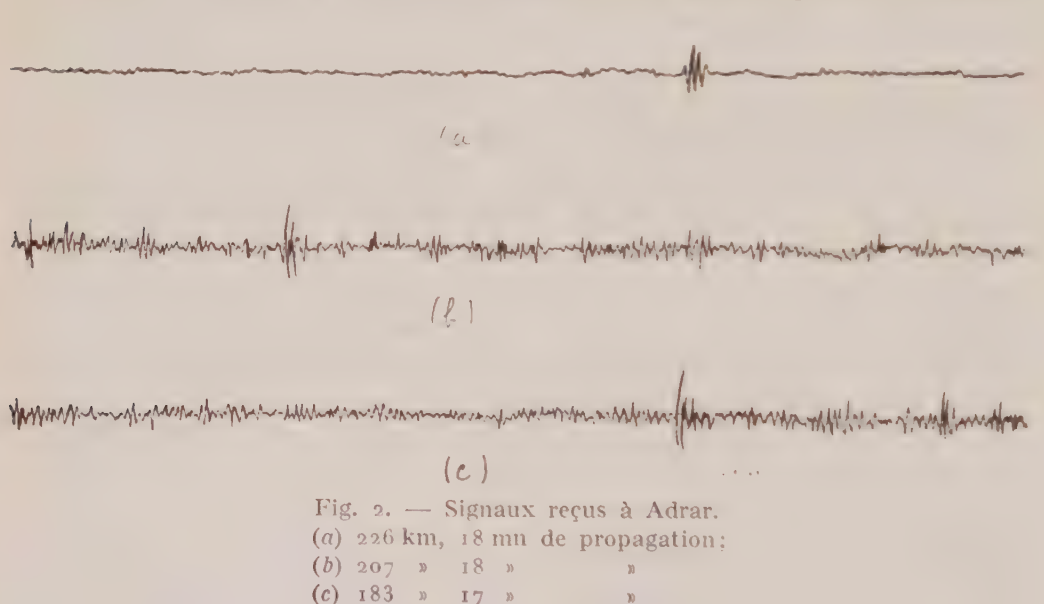


Fig. 2. — Signaux reçus à Adrar.
(*a*) 226 km, 18 mn de propagation;
(*b*) 207 » 18 » »
(*c*) 183 » 17 » »

de trajectoire à 50 km d'altitude. La figure 2 montre quelques-uns des signaux obtenus.

Nous sommes donc obligés de conclure qu'à l'époque et à l'heure de nos mesures (octobre 1959, février 1960, au petit matin, et le 25 mars 1960, toute la journée), la couche à 50 km ne focalisait pas le son au moins vers le Nord-Nord-Ouest, et que des trajectoires sonores partant plus proches de la verticale se sont vues réfléchies vers le sol à 120 km en l'air. Il est connu qu'à ces altitudes la température de l'air remonte à des valeurs

assez élevées pour assurer à elle seule le phénomène de retour du son. Naturellement les vents contribuent aussi, mais peut-être assez peu suivant l'axe Sud-Nord. Comme ces retours sonores sont faibles et les quantités d'explosifs employables très limitées en pays civilisés, il est normal qu'une réception à courte distance attribuable à une couche à 120 km n'ait pas été signalée jusqu'ici, à notre connaissance tout au moins. La figure 2 montre bien le bruit de fond au milieu duquel il faut en général la lire, et le bruit est déjà bien réduit par la directivité de notre installation.

Diverses conclusions sont à tirer de cette situation :

1. Une focalisation véritable avec concentration du son devrait se produire à environ 215 km (120/47) = 548 km de distance.

Nous l'avons effectivement obtenue sans peine lors des explosions nucléaires de Reggane, avec un récepteur à El Goléa, alors qu'un récepteur à Adrar (180 km) ne donnait qu'un signal beaucoup plus bref.

2. En pays tempérés, on a souvent observé une troisième zone d'écoute sonore, vers 500 km précisément. Cette zone peut être interprétée par une réflexion du son à terre vers 200-250 km repartant à 50 km d'altitude pour se faire à nouveau rabattre au sol.

Sur la base de nos résultats, on peut aussi considérer l'infra-son revenant vers 500 km comme véhiculé sur des trajectoires initialement plus verticales et allant se faire recourber vers la terre à 120 km d'altitude.

Il est évident qu'une étude complète du phénomène, dans tous les azimuts autour d'une explosion, permettrait d'obtenir de très riches renseignements sur la distribution des températures et des vents. En tout cas, la durée des trajets sonores aiderait à départager l'hypothèse de la réflexion à 120 km de celle d'une double réflexion à 50 km.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Propriétés électriques des jonctions de* InSb (*p-n*). Note (*) de M. **Yves Marfaing**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Des jonctions de grande surface ont été obtenues par le procédé d'exo-diffusion : évaporation sous vide de monocristaux de InSb de type *n*. Nous décrirons, dans une publication ultérieure, les effets photovoltaïques de ces jonctions dans l'infrarouge. Nous nous proposons ici d'analyser quelques propriétés de leur caractéristique courant-tension. Un décapage chimique a été utilisé pour réduire à 3 mm² la surface utile.

Les diodes ont été mesurées en courant pulsé. La fréquence de répétition et la durée des impulsions (25 Hz et 200 μs) ont été choisies de façon à éviter tout échauffement interne indésirable.

La figure 1 représente, sur une jonction typique (ED 59), les caractéristiques relevées à 80 et à 120° K.

1. *Cas d'une polarisation directe.* — La figure 2 représente la caractéristique au voisinage de l'origine. La pente de la courbe, dans le domaine où elle est linéaire (— 20 à + 20 mV), donne la valeur d'une conductance de fuite Gs en shunt sur la diode. L'équation générale de celle-ci peut ainsi s'écrire

$$I_d = I_s\left[\exp\left(\frac{qV_d}{\beta kT}\right) - 1\right] + G_s V_d,$$

V_d est la différence de potentiel appliquée, I_d le courant traversant la jonction. β un coefficient égal à l'unité pour une diode idéale. La constante q/kT vaut 132 (volt)$^{-1}$ à 80° K.

Le tracé de Log $(I_d - G_s V_d)$ en fonction de V_d (*fig.* 3) permet alors d'atteindre les paramètres I_s et β : $I_s = 8\ \mu A$, $\beta = 2{,}7$.

Pour les autres diodes mesurées, β variait entre 1,7 et 3; des valeurs similaires ont été signalées récemment (¹), (²).

Ainsi les jonctions de InSb à 80° K ne suivent pas la théorie élémentaire de Shockley. Comme pour le germanium refroidi, la génération de porteurs dans la zone chargée est sans doute prépondérante : la théorie prévoit alors un coefficient β de l'ordre de deux (³), (⁴).

Au-delà de 50 mA, la caractéristique devient ohmique (*fig.* 1), la charge d'espace ayant totalement disparu. D'après Stafeev (⁵), l'extrapolation de la partie linéaire jusqu'à l'axe des tensions doit donner la valeur du potentiel de contact V_0. Nous obtenons 0,150 V, ce qui est un ordre de grandeur satisfaisant pour InSb ($\Delta E = 0{,}23$ eV).

2. *Domaine des moyennes tensions inverses.* — La caractéristique n'est pas saturée : le courant croît avec la polarisation. Il peut s'écrire d'une manière générale :

$$I_i = G_s V_i + I_s + I_x,$$

où I_x désigne tout courant provenant d'un mécanisme autre que celui de diffusion.

Pour notre cas particulier, où la jonction se trouve à beaucoup moins d'une longueur de diffusion de la surface, le terme de diffusion I_s n'est pas indépendant de la tension : il croît avec elle, c'est-à-dire à mesure que la zone de charge d'espace s'élargit. Mais la valeur de 8 μA trouvée précédemment pour I_s est si faible par rapport à $(I_i - G_s V_i)$ que la variation du terme de diffusion n'est certainement pas prépondérante aux moyennes

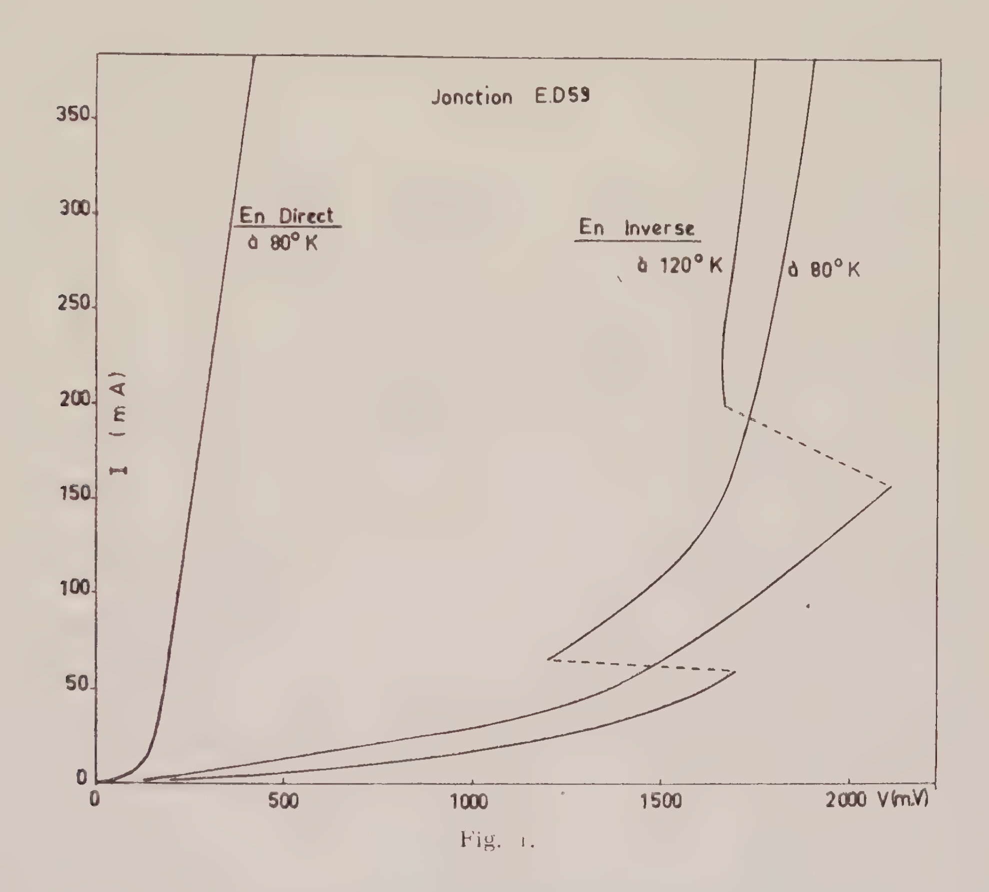


Fig. 1.

polarisations. De même, il est facile de voir que le courant inverse ne provient pas, dans sa majeure partie, d'une génération de porteurs dans la zone chargée; en effet un tel courant, proportionnel à la largeur de la barrière, varierait comme $(V_0 + V_i)^m$, la valeur la plus probable de m étant 1/3 pour une jonction exodiffusée; or le tracé de $\log (I_i - G_s V_i)$ en fonction de $\log (V_0 + V_i)$ montre que m se situe entre 5 et 6.

Il faut donc faire appel à des mécanismes supplémentaires qui sont probablement dus aux dislocations ou à une émission de courant par effet Zener, déjà envisagée à propos du silicium [6].

3. *Zone de claquage.* — Nous observons d'abord l'apparition d'une zone d'instabilité où la diode présente une résistance négative; le point repré-

sentatif passe alternativement d'une branche de courbe à l'autre. Ces oscillations de relaxation sont dues aux capacités en shunt sur la diode. La variation positive en fonction de la température du seuil de transition (*fig.* 1) semblerait indiquer qu'à ce moment se produit une multiplication en avalanche des porteurs de charge. Un effet analogue a été

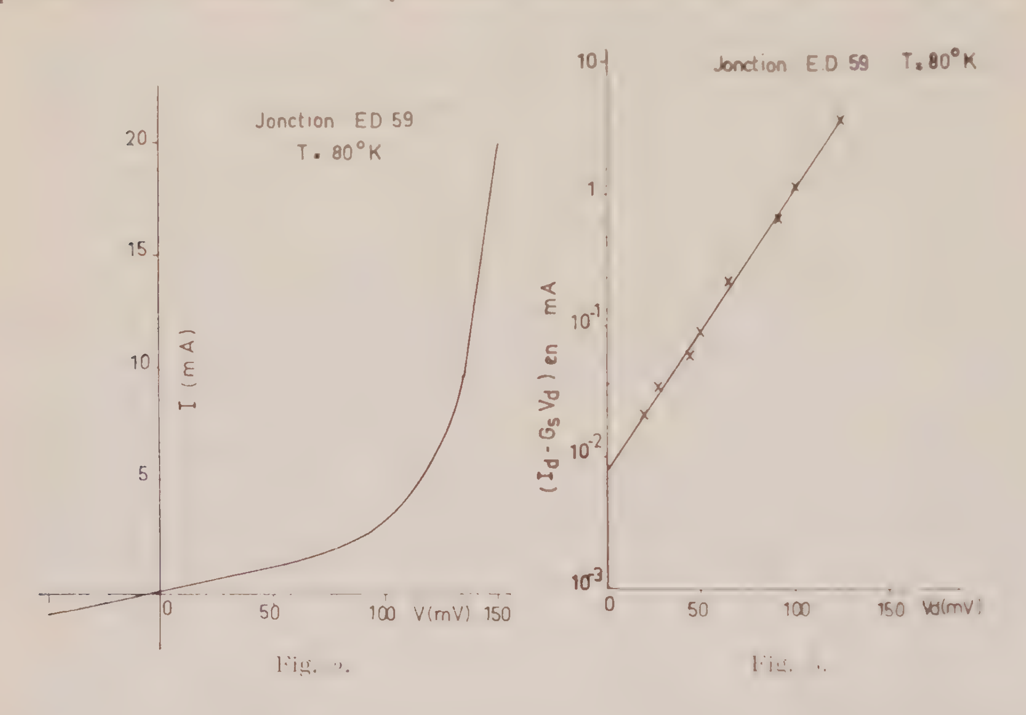


Fig. 2. Fig. 3.

obtenu sur des diodes de germanium *p-i-n* construites spécialement ([7]).

La courbe présente ensuite une branche stable, caractérisée par une résistance dynamique faible et positive et un coefficient de température négatif (*fig.* 1). La relation de ce phénomène avec le précédent n'est pas clairement établie.

Des mesures du facteur de multiplication aideraient à l'interprétation des phénomènes. Elles ne peuvent aller sans difficultés techniques, d'une part à cause de la faible résistance dynamique des diodes, d'autre part en raison de la nécessité d'opérer en impulsions.

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) G. R. PRUETT et R. L. PETTRIZ, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 47, 1959, p. 1524.

([2]) C. A. LEE et G. KAMINSKY, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 2021.

([3]) M. BERNARD, *J. Electronics*, 2, 1957, p. 579.

([4]) C. T. SAH, R. N. NOYCE et W. SHOCKLEY, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 45, 1957, p. 1228.

([5]) V. I. STAFEEV, *Sov. Phys. Sol. State*, 1, 1959, p. 769.

([6]) A. G. CHYNOWETH et K. G. MC KAY, *Phys. Rev.*, 106, 1959, p. 418.

([7]) J. B. GUNN, *Proc. Phys. Soc.*, B, 69, 1956, p. 781.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *États magnétiques d'un cristal uniaxe à coefficients de champ moléculaire positifs.* Note (*) de M. **André J. P. Meyer**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons discuté les états d'équilibre que peut adopter un cristal uniaxe dont les porteurs de moment sont liés par des interactions d'échanges du type ferromagnétique représentées par des champs moléculaires positifs. Le calcul a été fait dans les conditions utilisées par L. Néel ([1]), ([2]), ([3]) dans une discussion générale des états d'équilibre des antiferromagnétiques uniaxes.

Utilisant la notation de L. Néel, nous considérons un cristal uniaxe supposé composé de deux sous-réseaux a et b dont les aimantations spontanées $\vec{M}_a$ et $\vec{M}_b$ ont même valeur M/2. L'énergie d'échange de a ou b est $-n' M^2/8$, celle due au couplage de a et b : $E_W = -n\vec{M}_a\vec{M}_b$. Comme L. Néel, nous introduisons l'énergie due au champ extérieur $E_H = -H\left(\vec{M}_a + \vec{M}_b\right)$, l'énergie d'anisotropie

$$E_c = -\frac{K_0(\cos^2\theta + \cos^2\theta')}{2} - K_1\cos\theta\cos\theta',$$

θ et θ' étant les angles coplanaires de $\vec{M}_a$ et $\vec{M}_b$ avec l'axe du cristal. On est alors conduit à discuter $E_t = E_W + E_H + E_c$, qui s'écrit, avec $r = 2K/nM^2$, $r' = 2K'/nM^2$, $K = K_0 + K_1$, $K' = K_0 - K_1$ et $h = 2H/nM$, lorsque H est parallèle à l'axe :

$$\frac{2E_t}{nM^2} = -\frac{r+r'}{4}(\cos^2\theta + \cos^2\theta') - \frac{r-r'}{2}\cos\theta\cos\theta' - \frac{1}{2}\cos(\theta - \theta') - \frac{1}{2}h(\cos\theta + \cos\theta')$$

et

$$\frac{2E_t}{nM^2} = -\frac{r+r'}{4}(\cos^2\theta + \cos^2\theta') - \frac{r-r'}{2}\cos\theta\cos\theta' - \frac{1}{2}\cos(\theta - \theta') - \frac{1}{2}h(\sin\theta + \sin\theta'),$$

lorsque H est perpendiculaire à l'axe. Ces équations sont, aux signes des termes d'échange près, celles discutées par L. Néel.

Si $H = 0$, il y a trois états d'équilibre possibles, dont deux ferromagnétiques : $F_{\parallel}$ avec $\theta = \theta' = 0, \pi$ pour $r > 0$ et $r' - r < 1$, $F_{\perp}$ avec $\theta = \theta' = \pm\pi/2$ pour $r < 0$ et $r' < 1$ et un antiferromagnétique $A_{\parallel}$ avec $\theta = \pi - \theta'$ où $\theta = 0, \pi$ pour $r' > 1$ et $r' - r > 1$.

Pour la discussion des états d'équilibre en fonction de H on se place à des températures telles que dM/dH soit négligeable, soit T/T_c petit, si T_c désigne la température d'ordre d'un sous-réseau.

Lorsque H est perpendiculaire à l'axe, la configuration $F_{\parallel}$ prend dans le sens de H une aimantation $M_{\perp} = Mh/2r$ correspondant à une suscep-

tibilité $s_\perp = 1/nr$; la saturation est atteinte pour $h_{sat} = 2r$. Le processus d'aimantation est la rotation de $\theta = \theta'$ dans le sens de H. $A_\parallel$ prend une aimantation $M_\perp = Mh/2(r' - 1)$, avec $s_\perp = 1/n(r' - 1)$ et $h_{sat} = 2(r' - 1)$, selon une rotation de $\theta = \pi - \theta'$ dans le sens de H.

Lorsque H est parallèle à l'axe, $F_\perp$ prend dans le sens de H une aimantation $M_\parallel = -Mh/2r$ avec $s_\parallel = -1/nr$ et $h_{sat} = -2r$, $\theta = \theta'$ tournant dans le sens de H. La configuration $A_\parallel$ se sature selon trois modes différents suivant les valeurs de r et r'. Pour $r + r' > 1$ et $r' - r > 1$, $A_\parallel$ est conservé jusqu'à un champ seuil $h_s = r' - r - 1$ au-delà duquel $\theta = \theta' = 0$, π dans le sens de H. La substance est métamagnétique (1), (2), (3). Pour $r + r' < 1$, $r' > 1$, $r + r' > 0$, $A_\parallel$ est conservé jusqu'à un champ seuil $h_s = 2\sqrt{-r(r' - 1)}$, au-delà duquel $\theta = \theta'$, $M_\parallel = -Mh/2r$ avec $s_\parallel = -1/nr$ et atteinte de la saturation pour $h_{sat} = -2r$. Pour $r + r' < 0$ et $r' > 1$, $A_\parallel$ est conservé jusqu'à $h_s = 2\sqrt{r'(r' - 1)}$ au-delà duquel, avec

$$r \cos^2 \frac{\theta - \theta'}{2} = (r' - 1) \cos^2 \frac{\theta + \theta'}{2},$$

apparaît une aimantation $M_\parallel = M(2\sqrt{r'(r' - 1)} - h)/2(r + r')$ avec $s_\parallel = M\sqrt{r'(r - 1)}/H(r + r') - 1/n(r + r')$, susceptibilité qui est fonction de H. Cet état est stable jusqu'à h_s [illegible] $2r\sqrt{r'}$ [illegible] 1 [illegible] r' au-delà duquel $\theta = \theta'$ avec $M_\parallel = -Mh/2r$, $s_\parallel = -1/nr$ jusqu'à la saturation atteinte à $h_{sat} = -2r$. Toutes les valeurs de θ et θ' sont permutables.

Le cas du champ extérieur parallèle à l'axe a déjà été analysé par ailleurs (4) pour un autre mode d'expression des énergies d'échange et d'anisotropie.

Ces résultats, comme ceux de L. Néel, démontrent que les états magnétiques ne dépendent pas du seul signe des énergies d'échange mais de leurs grandeurs relatives par rapport aux énergies d'anisotropie. La variation thermique de celles-ci peut, dans notre modèle ($E_W < 0$), donner lieu à température croissante si r' tend vers zéro, à une transition d'un état antiferromagnétique en un état ferromagnétique, alors que la possibilité inverse découle du modèle examiné par L. Néel ($E_W > 0$) lorsque r décroît vers zéro (3), (5).

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) L. NÉEL, 10e *Conseil de Physique Solvay*, R. Stoops, Bruxelles, 1955, p. 251-286.
(2) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1549.
(3) L. NÉEL, *Nuovo Cimento*, 6, X, Suppl., 1957, p. 942-960.
(4) O. P. VAN WIER, T. VAN PESKI-TINBERGEN et C. J. GORTER, *Physica*, 25, 1959, p. 116-132.
(5) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1824.

(*Laboratoires Pierre Weiss,*
Institut de Physique, Strasbourg.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Contribution nouvelle à l'analyse de la structure rotationnelle de la bande* (1, 0) *de la transition* $A(^3\Pi_i) - X(^3\Sigma^-)$ *de* NH. Note de MM. **Henri Guenebaut** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Paul Pascal.

La structure de la bande (1, 0) de la transition $A(^3\Pi_i) - X(^3\Sigma^-)$ de NH est étudiée dans le rayonnement accompagnant la réaction $N_3H + H$. Les six branches principales R_1, R_2, R_3, puis Q_1, Q_2, Q_3 sont résolues jusqu'à K = 11 et K = 13 respectivement. Les conclusions que l'on peut en déduire quant aux caractéristiques des niveaux $v' = 1$ et $v'' = 0$ et à une analyse récente de la bande (0, 1) sont brièvement envisagées.

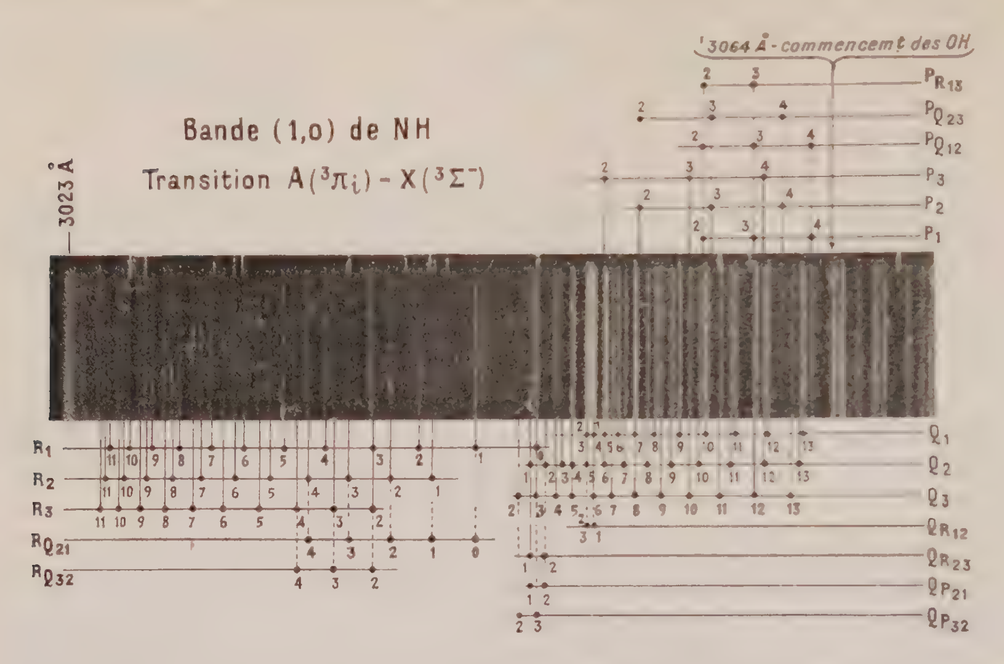
Au cours de recherches récentes (1), (2) sur la réaction de l'acide azothydrique avec l'hydrogène atomique, les auteurs avaient réussi à préciser, sous une dispersion relativement faible (16 Å/mm), quelques caractéristiques de la structure de la bande (1, 0) de NH à 3 051 Å.

Peu après ces premières investigations, la bande (1, 0) avait été observée en absorption par Dixon (3) dans la « flash-photolyse » (4) de l'acide isocyanique HNCO. Une étude très précise de la structure rotationnelle de cette bande, limitée cependant aux premiers niveaux de rotation ($K \leq 7$), avait pu ainsi être réalisée par Dixon sous une grande dispersion; elle confirmait les observations des auteurs précédents.

A l'issue de ces recherches, il nous a semblé intéressant d'effectuer de nouveaux enregistrements du rayonnement de la flamme atomique N_3H/H dans des conditions expérimentales améliorées (5). Pour des raisons de température de réaction, ces enregistrements étaient en effet susceptibles de compléter avantageusement les données de Dixon et de conduire à une connaissance très étendue de la structure rotationnelle de cette bande (1, 0) : dans la « flash-photolyse », le radical est émis à la température ordinaire ce qui limite la population des niveaux excités aux premières valeurs du nombre quantique K mais présente par contre l'avantage de faciliter l'observation des transitions satellites ($\Delta K \neq \Delta J$); dans la flamme atomique N_3H/H au contraire, des mesures densitométriques nous ont montré que l'émission du système triplet de NH y correspondait à une température de rotation de 4 500° K environ et par suite à des structures rotationnelles beaucoup plus étendues vers les grandes valeurs de K.

L'enregistrement de la bande (1, 0) ainsi effectué sous une dispersion de 5 Å/mm est représenté sur le cliché suivant avec indication des caractéristiques de chaque raie; la position des raies satellites signalées par Dixon (mais dont il est ici impossible de confirmer la présence car sous la dispersion utilisée elles sont toujours pratiquement confondues avec une raie principale) est indiquée en pointillés. Le spectre a été réalisé en 2 h de pose avec un spectrographe soigneusement thermostaté; l'arc au fer

de référence a été utilisé avec les tables de longueurs d'onde de Kaiser ([5]) et les corrections d'indice de l'air données par Brode (*Voir* figure) ([6]).



La branche R, qui n'avait pas été observée précédemment par les auteurs, est ici résolue dans sa structure triplet jusqu'à $K = 11$; la branche Q est très intense et très étalée et jusqu'à $K = 13$ on peut analyser d'une manière convenable les trois branches Q_1, Q_2, Q_3 qui lui correspondent; au-delà de cette valeur, une très légère émission de OH limite la précision des observations dans un domaine où l'on peut encore observer cependant, des émissions intenses des branches P et Q.

Jusqu'à $K = 7$, les structures observées concordent avec les déterminations de Dixon. Au-delà de cette valeur, la structure triplet non enchevêtrée de la branche R permet une identification aisée de chaque raie; la relation de combinaison $R_i^{1,0}(K) - Q_i^{1,0}(K) = R_i^{1,1}(K) - Q_i^{1,1}(K)$ appliquée ensuite aux deux bandes de même état supérieur (1, 0) et (1, 1), conduit à l'identification des raies de la branche Q.

A l'appui de ces nouvelles mesures et des données de Dixon, on peut attribuer actuellement aux neuf branches principales de la bande (1, 0) les raies dont les nombres d'onde sont groupés dans le tableau suivant; les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent à des raies dont la caractérisation est gênée par leur superposition avec d'autres raies.

Un examen plus approfondi, des éléments qu'on peut déduire de ce tableau — éventuellement complété par des mesures au-delà de Q (13) — relativement aux structures des états $A(^3\Pi_i)_{v'=1}$ et $X(^3\Sigma^-)_{v''=0}$, sera prochainement envisagé dans un mémoire récapitulatif en préparation, en même temps que de nouvelles considérations sur la structure de la bande (0, 1) déjà partiellement analysée par les auteurs.

K.	P_1.	P_2.	P_3.	Q_1.	Q_2.	Q_3.	R_1.	R_2.	R_3.
0...	–	–	–	–	–	–	(32 803,61)	–	–
1...	–	–	–	32 771,11	32 806,29	–	839,83	32 864,02	32 878,61
2...	32 705,87	32 741,64	32 762,83	774,52	797,61	32 814,31	871,84	889,13	900,03
3...	676,76	700,80	714,48	(723,69)	789,99	(803,40)	900,81	913,95	922,85
4...	643,76	660,94	671,51	(770,17)	782,04	793,42	927,32	937,70	945,22
5...	608,05	621,01	629,75	764,03	(773,43)	783,13	951,63	960,04	966,52
6...	570,21	580,37	587,82	755,93	(763,17)	771,97	973,84	980,80	986,41
7...	530,61	–	–	745,91	(751,67)	(759,68)	993,95	999,79	33 004,76
8...	–	–	–	733,54	738,68	(745,83)	33 012,01	33 017,13	021,06
9...		–	–	720,25	724,65	730,65	028,04	032,21	035,57
10...	–	–	–	(704,85)	708,20	(714,09)	041,68	045,07	047,69
11...	–	–	–	687,27	690,22	697,70	053,58	056,10	(059,16)
12...	–	–	–	(669,06)	(670,80)	(675,85)	–	–	
13...		–	–	(647,15)	(649,46)	654,36	–	–	

Signalons cependant que les valeurs des constantes de rotation B_v et D_v et des facteurs $\Delta G[v + (1/2)]$ et α, calculées à partir de la classification du tableau précédent, semblent en bon accord avec les observations antérieures ([1]), ([2]), ([3]), ([7]), ([8]) dont il résulte que

$$B'_1 = 15{,}5781\ \text{cm}^{-1},\quad D'_1 = 17{,}98.10^{-4}\ \text{cm}^{-1},\quad \Delta G'\left(\frac{1}{2}\right) = 3034{,}0\ \text{cm}^{-1},\quad \alpha' = 0{,}744\ \text{cm}^{-1},$$

$$B''_0 = 16{,}3454\ \text{cm}^{-1},\quad D''_0 = 16{,}85.10^{-4}\ \text{cm}^{-1},\quad \Delta G''\left(\frac{1}{2}\right) = 3125{,}6\ \text{cm}^{-1},\quad \alpha'' = 0{,}646\ \text{cm}^{-1}.$$

La représentation graphique, en fonction de $K(K+1)$, de la différence entre les raies correspondantes des bandes (1, 0) et (1, 1) donne d'autre part une seule droite et montre ainsi que jusqu'à $K = 13$: *a.* D''_1 diffère peu de D''_0; *b.* la division de spin est sensiblement identique dans les deux états $v'' = 1$ et $v'' = 0$.

Il est enfin intéressant de remarquer que par l'intermédiaire de la relation $X_i^{0,1}(K) = X_i^{1,1}(K) + X_i^{0,0}(K) - X_i^{1,0}(K)$ (avec $X \sim P$ ou Q ou R), les données actuelles sur les bandes (1, 0) (1, 1) et (0, 0) permettent de prévoir les caractéristiques de la bande (0, 1) et confirment à ce sujet les principales données de l'analyse récente des auteurs.

([1]) G. Pannetier et H. Guenebaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1463.

([2]) H. Guenebaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 962.

([3]) R. N. Dixon, *Canad. J. Phys.*, 37, 1959, p. 1170.

([4]) J. H. Callomon et D. A. Ramsay, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 129.

([5]) H. Kaiser, J. Springer, Berlin, 1926.

([6]) W. R. Brode, *Chemical Spectroscopy*, 2e éd., Chapman and Hall, London, 1956, p. 613.

([7]) G. W. Funke, *Z. Physik*, 96, 1935, p. 787.

([8]) G. W. Funke, *Z. Physik*, 101, 1935, p. 104.

(*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie X, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Résonance magnétique des niveaux atomiques du zinc excités par bombardement électronique.* Note (*) de M. **Albert David May**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Lorsqu'on bombarde des atomes à l'aide d'électrons de faible énergie, certaines des raies émises sont polarisées ([1]), ([2]), ([3]).

Pébay ([1]), ([5]) a employé cette propriété pour déceler la résonance magnétique des niveaux excités du mercure et du sodium. Par la même technique, nous avons étudié la résonance magnétique de certains niveaux excités des isotopes pairs du zinc.

Toutes les expériences ont été faites en bombardant la vapeur de zinc à une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-4} mm Hg. Ceci correspond à une température d'environ 270° C et le tube électronique était disposé dans un four chauffé au gaz. Nous évitons ainsi tout champ magnétique parasite et une régulation permet d'obtenir une stabilité de température de l'ordre de ± 0,1° C. Les autres détails du montage expérimental sont donnés dans un article précédent ([4]).

Nous avons observé quatre résonances. Sur les trois transitions $(3\,d^{10}\,4snd)\,^1D_2 - {}^1P_1$ ($n = 4, 5, 6$) qui apparaissent dans le spectre à 6 363, 4 630 et 4 114 Å, nous avons fait deux séries de mesures, une à la fréquence de 50 MHz et l'autre à la fréquence de 140 MHz. Pour ces transitions, nous avons déterminé le facteur de Landé, g_J, et la durée de vie, T. Pour l'autre transition $4\,^3P_1 - 4\,^1S_0$ (3 076 Å), nous avons déterminé le facteur de Landé à 50 MHz. La durée de vie de cette transition est très longue ([6]) et, par suite, très difficile à mesurer avec précision par notre méthode. En effet, dans nos conditions expérimentales, un atome peut traverser la cellule en un temps de l'ordre de 5.10^{-6} s et subir ainsi une collision contre les parois et revenir à l'état fondamental. La durée de vie est donc limitée artificiellement à cette valeur. D'autre part, il existe de légères inhomogénéités du champ magnétique dues au chauffage de la cathode. Il est nécessaire de réaliser une cellule de plus grandes dimensions et nous donnerons ultérieurement les résultats obtenus sur la largeur de cette résonance.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

État.	T. de vie (s).	g_J expérimental.	g_J théorique (LS).
$(4s\,4p)\,^3P_1$	$3{,}0 \,.10^{-5}$ (*)	$1{,}4950 \pm 4.10^{-4}$	1,5
$(4s\,4d)\,^1D_2$	$2{,}85.10^{-7} \pm 5\,\%$	0,9962 »	1
$(4s\,5d)\,^1D_2$	$8{,}29.10^{-8}$ »	0,9982 »	1
$(4s\,6d)\,^1D_2$	$1{,}29.10^{-7}$ »	1,0020 »	1

(*) D'après Bruck ([6]).

Le facteur de Landé est en excellent accord avec la valeur théorique obtenue en faisant l'hypothèse d'un couplage LS parfait. Ceci n'est pas

surprenant : la valeur des rapports des séparations des structures fines qu'on calcule avec le même modèle [7] sont aussi en accord avec les valeurs expérimentales. Il subsiste un petit désaccord toutefois avec la valeur théorique. Dans le paragraphe suivant, nous allons essayer d'en trouver une explication.

Rappelons qu'un mélange d'états peut exister entre des états de même parité et de même J. Dans le cas du niveau $(3d^{10}4s4p)^3P_1$(g_J = 1,5 en LS) on peut expliquer la valeur expérimentale du facteur de Landé par un mélange de 10 % avec un état $^1P_1$(g_J = 1,00 en LS). Dans le cas du niveau $(3d^{10}4s6d)^1D_2$ (g_J = 1 en LS) la valeur de g_J = 1,0020 résulte d'un mélange de 11 % avec un état $^3D_2$(g_J = 1,167 en LS). Mais il n'y a aucun niveau avec un seul électron excité qui peut être mélangé avec les autres niveaux $(3d^{10}4s4d)^1D_2$, $(3d^{10}4s5d)^1D_2$, et ayant un facteur de Landé plus petit que 1, quel que soit le couplage envisagé.

Ainsi, nous sommes amené de poser comme hypothèse une des deux configurations pour l'état perturbateur.

(*a*) $(3d^9\,4s^2\,4d)$ (g_J = 0,3333 *en couplage* LS),

(*b*) $(3d^{10}\,4d^2)$ (g_J = 0,8 *en couplage jj*).

Ceci n'est évidemment qu'une hypothèse qu'il est très difficile de vérifier expérimentalement. Nous avons essayé de le faire toutefois, en étudiant les termes connus du spectre du zinc [8]. Aucun résultat intéressant n'a pu être obtenu, la précision de ces déterminations étant insuffisante. En outre, il y a très peu de résultats connus actuellement sur les états (*a*) et (*b*) du zinc.

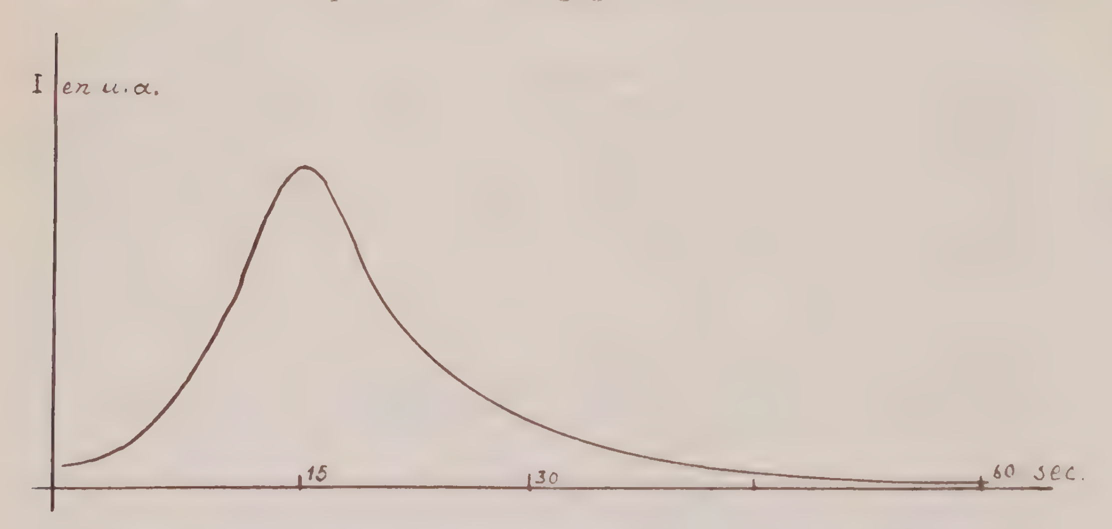
(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) SKINNER, *Proc. Roy Soc.*, A 112, 1926, p. 642.
(2) SKINNER et APPLEYARD, *Proc. Roy Soc.*, A 117, 1928, p. 224.
(3) E. GENEUX et Mlle BARBARA WANDERS-VINCENZ, *Phys. Rev. Lett.*, 3, novembre 1959, p. 422.
(4) PÉBAY-PEYROULA, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669.
(5) PÉBAY-PEYROULA, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 721.
(6) H. BRUCK, *Thèse*, Paris, 1942.
(7) H. E. WHITE, *Introduction to Atomic Spectra*, Mc Graw Hill Book Co Inc. Pub., p. 195.
(8) LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Functionen*, Springer-Verlag, Berlin, 1950.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

LUMINESCENCE. — *Fluorescence et phosphorescence de l'iodure de cadmium.* Note (*) de MM. **Gabriel Monod-Herzen**, **Nguyen-Chung-Tu** et **A. t'Kint de Roodenbeck**, transmise par M. Jean Lecomte.

L'iodure de cadmium « pur » du commerce, soumis à la lumière de Wood, manifeste, à la température de l'air liquide, une brillante fluorescence jaune-vert qu'il conserve très atténuée à la température ordinaire [1]. Aux basses températures, l'émission se compose d'une large bande ayant, d'après Randall [2], deux maximums ($\lambda = 570$ et $590\ \mathrm{m}\mu$) alors que nous n'en avons trouvé qu'un seul voisin de $567\ \mathrm{m}\mu$. L'un de nous [3] a montré qu'à la température ordinaire, l'émission conservait la même forme spectrale, mais que son maximum était déplacé aux environs de $490\ \mathrm{m}\mu$. Si l'on prolonge l'irradiation, l'intensité de la lumière émise diminue et le produit brunit, manifestant ainsi une réaction photochimique qu'un filtre de verre de 2 cm d'épaisseur rend négligeable.



Luminescence, au cours de son réchauffement, d'iodure de cadmium non activé, irradié dans l'air liquide.

Irradié à la température de l'air liquide, ce même corps paraît seulement fluorescent, mais après interruption du rayonnement excitateur, le sel réchauffé lentement émet aux environs de 120° K, une lumière de même couleur que son émission de fluorescence, dont l'intensité, à mesure que la température s'élève, ne présente qu'un seul maximum (*figure*). Des recherches sont en cours pour préciser ces différents points. Sa décroissance est d'autant plus rapide que le réchauffement se fait plus vite, l'émission se terminant en 1 ou 2 mn.

L'iodure de cadmium commercial, même sous ses variétés les plus

pures, peut contenir une concentration de métaux lourds de l'ordre de 10^{-5}. A la température ordinaire le maximum de la bande d'émission de ce sel activé par le plomb (qui est l'impureté la plus fréquente) est nettement différent (550 mμ) de celui de la lumière émise par le corps « pur » : on peut donc penser que cette dernière émission est liée à des défauts du réseau cristallin.

(*) Séance du 23 mai 1960.

[1] A. Kutzelnigg, *Angew. Chem.*, 267, 1936, p. 267-268 et 1937, p. 366-367.

[2] J. T. Randall, *Proc. Roy. Soc. Amer.*, 170, p. 290.

[3] G. Monod-Herzen, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2830; 246, 1958, p. 2605.

RAYONS X. — *Calcul du pouvoir de résolution d'un spectrographe à deux réseaux concaves en incidence rasante.* Note (*) de M. **Pierre Jaegle**, présentée par M. Francis Perrin.

Le calcul de la répartition d'intensité dans les figures de diffraction après le passage du rayonnement sur deux réseaux concaves, et le choix d'un critère de résolution, permettent d'établir la courbe de variation du pouvoir de résolution en fonction de l'ouverture du faisceau incident. Cette courbe est comparée à celle qu'on obtient dans le cas d'un réseau unique.

Le pouvoir de résolution du spectrographe à réseau concave en incidence rasante, utilisé dans la région des rayons X mous, dépend de l'ouverture du faisceau incident. La courbe I (*fig.* 2) établie expérimentalement par Mack, Stehn et Edlen [1] montre que la résolution, en ordonnées, passe par un maximum pour une valeur de l'ouverture appelée ouverture utile. L'ouverture utile fixe la limite des performances de ce type de spectrographe.

Poursuivant l'étude de l'adjonction d'un deuxième réseau concave [2], nous avons déduit de la forme calculée des figures de diffraction la courbe III (*fig.* 2) donnant la variation de la résolution en fonction de l'ouverture pour le cas de deux réseaux. La courbe III, qui fournit la nouvelle valeur de l'ouverture utile, peut dépendre de la position relative des réseaux; elle présente de ce fait un caractère moins général que la courbe I.

La forme des figures de diffraction obtenues après le passage sur les deux réseaux est calculée au moyen de l'expression

$$U(\alpha') = \int_{-a}^{+a} W(\alpha)\, W(\alpha' - g\alpha)\, d\alpha.$$

où U (α') est l'amplitude du rayonnement en un point situé à une distance α' du centre de l'image; α est la coordonnée décrivant l'image intermédiaire; on choisit a de telle sorte que l'intervalle d'intégration recouvre deux unités de diffraction sur cette image, ce qui revient à négliger la contribution du rayonnement situé approximativement au-delà du deuxième minimum. Le facteur de grandissement g dépend de la position relative des réseaux; dans nos calculs il a la valeur numérique 1,59 obtenue avec des angles d'attaque de 3 et 7° respectivement sur le premier et le deuxième réseau.

Les figures de diffraction sont calculées pour différentes valeurs de l'ouverture du faisceau incident sur le premier réseau. Il est à noter que, celle-ci étant fixée, l'ouverture du faisceau incident sur le deuxième réseau dépend de sa position.

Les calculs numériques ont été effectués par le Laboratoire de Calcul numérique du C. N. R. S. Un exemple de figure de diffraction ainsi calculée

est donné par la courbe de la figure 1 qui correspond à une ouverture H = 1,1 ; en ordonnées sont portées les intensités relatives.

Pour déterminer la courbe III (*fig.* 2) le critère de résolution choisi est le suivant : pour être distinguées, deux raies doivent être éloignées d'une distance au moins égale à leur largeur à mi-hauteur. La comparaison des courbes I et II (*fig.* 2), la première expérimentale, la deuxième obtenue au moyen de ce critère, montre que celui-ci donne une bonne approximation dans le cas du réseau unique. La figure 1, où les cercles donnent l'intensité

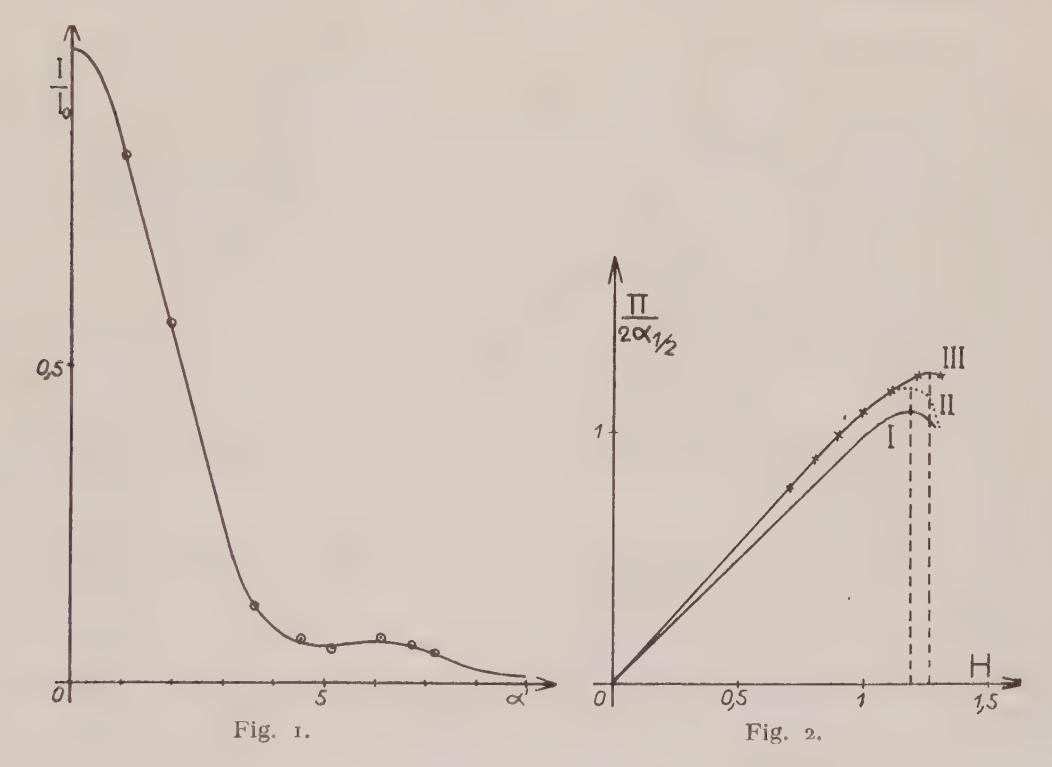


Fig. 1. Fig. 2.

pour un réseau unique, montre d'autre part que la répartition des intensités est peu modifiée avec deux réseaux, au voisinage de l'ouverture utile. Nous pouvons donc considérer ce critère comme suffisant pour une étude comparative de la résolution.

Il résulte de la comparaison des courbes II et III (*fig.* 2) que, dans le cas envisagé, l'ouverture utile pour deux réseaux est voisine de celle obtenue pour un seul et même légèrement supérieure. La présence d'aberrations géométriques supplémentaires ne produit pas comme, on pouvait le craindre, une diminution de l'ouverture utile. L'adjonction d'un deuxième réseau concave, convenablement placé, augmentera donc notablement les performances du spectrographe à réseau concave.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) J. E. MACK, J. R. STEHN et B. EDLEN, *J. Opt. Soc. Amer.*, 22, 1932, p. 245.

(2) P. JAEGLÉ, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1412.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la formation d'excitons dans* AgBr *par le passage d'une particule ionisante.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Lory**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les phénomènes d'excitation produits dans un cristal de AgBr par le passage d'une particule chargée doivent faire intervenir des états d'excitons; le calcul des transitions ainsi produites indique que cette perte d'énergie doit être prise en considération.

1. La formation de l'image latente dans les émulsions ionographiques est certainement liée à la mise en liberté par la particule incidente d'électrons appartenant au bromure d'argent. Mais si l'on calcule le nombre de grains de bromure d'argent rendus développables à partir des électrons produits par ionisation, on peut ainsi trouver une valeur nettement inférieure à la valeur expérimentale [1]. Pour expliquer ce fait, nous avons envisagé la possibilité de formation d'image latente à partir des états excités des ions de Br par le mécanisme suivant :

1° la particule incidente excite le cristal de bromure d'argent avec formation d'un ou de plusieurs excitons;

2° l'exciton est ensuite dissocié, avec fixation du trou positif et libération de l'électron, qui devient alors disponible pour la formation de l'image latente.

2. Afin de voir si cette hypothèse est raisonnable, nous avons déterminé un ordre de grandeur des sections efficaces de formation des divers états excitoniques créés par le passage d'un électron de 1000 ou de 100 000 eV. Nous avons également calculé approximativement les rayons des orbites excitoniques et les énergies des niveaux correspondants, ainsi que l'énergie perdue par l'électron incident pour un parcours de 1 μ dans AgBr.

Pour ce calcul nous avons utilisé le modèle de l'exciton de Mott [2] : électron et trou positif de masses comparables, liés par le potentiel $e^2/\varepsilon r$, ε étant une valeur convenable de la constante diélectrique du bromure d'argent.

3. La détermination précise de la constante diélectrique ε et de la masse effective m^* de l'électron excitonique est assez difficile, car ces deux paramètres sont liés à la polarisation du réseau cristallin produite par le mouvement de l'électron. Comme nous ne cherchons qu'un ordre de grandeur des sections efficaces, nous avons pris pour ε la constante diélectrique à haute fréquence du bromure d'argent, soit 4,62 [3] et nous avons supposé qu'en première approximation la masse effective de l'électron excitonique dans le bromure d'argent était peu différente de celle qui correspond à l'iodure d'argent. Une étude expérimentale [4] des spectres d'exciton dans l'iodure d'argent (couches déposées sur support à 20° C) montre que la constante de Rydberg excitonique R′ est égale à 1 790.

De la relation $R' = Rm^*/\varepsilon^2 m$ (R, constante de Rydberg atomique;

m, masse de l'électron) nous avons déduit la valeur de m^* : 0,35 *m*. Nous avons supposé les fonctions d'onde hydrogénoïdes.

Le calcul des sections efficaces d'excitation par l'approximation de Born a donné les résultats suivants :

Électron incident de 1 000 eV.

Niveau excité.	Section efficace d'excitation (cm²).	Rayon de l'orbite excitonique (Å).	Énergie du niveau (eV).	Perte d'énergie par micron (eV).
2S..........	$6,19.10^{-17}$	27,9	0,26	100,41
2P..........	$2,33.10^{-15}$	–	–	3 779,4
3P..........	$7,50.10^{-16}$	62,9	0,114	1 442,02
3D..........	$1,42.10^{-17}$	–	–	27,30
4P..........	$5,28.10^{-17}$	112	$6,44.10^{-2}$	107,06
4D..........	$1,07.10^{-16}$	–	–	216,76
4F..........	$1,02.10^{-19}$	–	–	0,206

Électron incident de 100 000 eV.

Niveau excité.	Section efficace d'excitation (cm²).	Rayon de l'orbite excitonique (Å).	Énergie du niveau (eV).	Perte d'énergie par micron (eV).
2S..........	$6,19.10^{-19}$	27,9	0,26	1
2P..........	$4,45.10^{-17}$	–	–	72,19
3P..........	$1,12.10^{-17}$	62,9	0,114	21,54
3D..........	$1,42.10^{-19}$	–	–	0,27
4P..........	$3,81.10^{-19}$	112	$6,44.10^{-2}$	0,77
4D..........	$1,07.10^{-18}$	–	–	2,17
4F..........	$1,02.10^{-21}$	–	–	$2,06.10^{-3}$

Soit, pour un seul électron 4 P de Br^-, une perte d'énergie totale par excitation des quatre premiers niveaux excitoniques dans AgBr de 5 673 eV/μ pour un électron incident de 1000 et de 98 eV/μ pour un électron incident de 100 000 eV.

4. Ces calculs ne constituent qu'une première indication, mais on peut déjà en conclure :

1° que la probabilité de formation de l'état « exciton » n'est pas négligeable par rapport à la probabilité d'ionisation (la perte d'énergie par ionisation d'un électron 4 P de Br^- dans le bromure d'argent, calculée par la formule de Bethe est de 913 eV/μ pour un électron incident de 1000 et de 15,5 eV/μ pour un électron incident de 100 000 eV);

2° que les orbites des électrons excitoniques sont grandes par rapport aux dimensions du réseau cristallin et que leur énergie de liaison est faible.

Ces résultats sont favorables à l'hypothèse initiale; nous nous proposons donc de la développer maintenant avec plus de précision.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) M. C. Lefevre-Le Gentil, *Thèse*, Paris, 1960.
(2) Mott et Gurney, *Electronic processes in ionic crystals*, Oxford, 1948, p. 100.
(3) Mott et Gurney, *Electronic processes in ionic crystals*, Oxford, 1948, p. 12.
(4) G. Perny, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 650-653.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sections efficaces de* ^{208}Po, ^{206}Po *et* ^{210}Po *produits lors du bombardement du* ^{209}Bi *par des protons de* 155 MeV. Note (*) de

MM. **Claude Deutsch** et **Marc Lefort**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude radiochimique des réactions de spallation à 155 MeV (*p*, *xn*) sur le bismuth. Les sections efficaces des ^{206}Po et ^{208}Po sont respectivement de 46 et 18 mbarns, en accord avec les valeurs calculées. On trouve 13,2 barns pour ^{210}Po qu'on attribue à des réactions secondaires.

Bell et Skarsgard (1) ont fait l'étude systématique des réactions (*p*, *xn*) sur le bismuth entre 10 et 80 MeV.

Il est intéressant de poursuivre cette étude à une énergie plus élevée, où les phénomènes d'interaction directe apparaissent.

On a mesuré, au cours de ce travail préliminaire, les sections efficaces de formation des isotopes 206, 208 et 210 du polonium dans le bismuth soumis à des protons de 155 MeV.

Les sections efficaces absolues ont été déterminées en utilisant la production de ^{24}Na dans des moniteurs d'aluminium.

1. *Préparation de la cible et séparation chimique des isotopes du polonium.* — On a utilisé du bismuth métallique spectrographiquement pur à 99,99 %.

Les cibles étaient préparées par laminage précédé d'une fusion sous courant d'azote suivie d'une trempe brutale dans l'azote liquide ; leurs épaisseurs étaient d'environ 0,14 mm.

Après dissolution de la cible dans l'acide nitrique concentré, le polonium est recueilli par dépôt électrolytique spontané sur une lame d'argent.

On utilise les sources ainsi obtenues pour déterminer les différents isotopes émetteurs α.

La décroissance est suivie à l'aide d'une chambre d'ionisation à collection électronique et d'un sélecteur d'amplitude à 50 canaux. ^{206}Po est caractérisé par son embranchement α de 5 % de 5,21 MeV (2) et sa période de 8,8 jours. L'isotope 208 est détecté par son énergie de 5,108 MeV et sa période de 2,93 ans. Le ^{210}Po est suivi sur sa période de 138 jours et son énergie de 5,30 MeV. Ces deux derniers isotopes étant émetteurs α à 100 %.

2. *Sections efficaces des isotopes* 206, 208, 209 *et* 210 *du polonium.* — Les sections efficaces des ^{206}Po, ^{208}Po et ^{209}Po obtenus expérimentalement ont été comparées aux valeurs calculées d'après la théorie de la spallation introduite par Serber (3). L'interaction directe conduit à des noyaux excités de diverses énergies et la distribution de ces énergies pour des protons incidents de 150 MeV a été tabulée à la machine (4). On a ensuite appliqué à chaque noyau excité le calcul du nombre de neutrons évaporés selon la méthode de Jackson (5).

En désignant par N le nombre de neutrons émis par interaction directe et par *n* celui des neutrons d'évaporation, on a examiné pour le ^{206}Po les réactions (P, N, 3*n*) et (P, 2N, 2*n*) et pour le ^{208}Po (P, N*n*) et (P, 2N) qui

correspondent à la quasi-totalité des événements. Le tableau suivant montre l'accord avec les valeurs expérimentales et calculées. Pour l'isotope 209, on a seulement pu estimer la limite supérieure de la valeur expérimentale de la section efficace.

Isotope.	Nombre de neutrons émis.	σ_{exp} (mbarns).	σ_{calc} (mbarns).
^{209}Po...........	1	< 2	2 à 6
^{208}Po...........	2	18,3 ± 1	15 à 17
^{206}Po...........	4	46 ± 4	45 à 50

On a trouvé par ailleurs une section efficace de 13 μ barns pour l'isotope 210 du polonium qui correspondrait au noyau composé (^{209}Bi + P). Une réaction du type (P, γ) n'est guère envisageable puisque l'énergie apportée par les protons même secondaires serait beaucoup trop importante. Par contre, on peut supposer que ce polonium est formé par des réactions secondaires dont les sections efficaces sont environ 1000 fois plus faibles que celles des réactions primaires. On sait par exemple que le ^{210}At est produit par réaction (α, $4n$) avec une section efficace de 5 μ barns (6). Il conduit d'ailleurs au ^{210}Po par capture électronique et il faut déduire ce nombre des 13 μ barns.

On peut penser que les deutons et les tritons formés au cours des interactions directes sur le bismuth produisent aussi des réactions secondaires (d, n) et (t, $2n$) du type stripping, pour lesquelles la valeur de 8 μ barns représente une limite inférieure en raison de l'épaisseur de la cible probablement insuffisante pour les ralentir entièrement.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) Bell et Skarsgard, *Canad. J. Phys.*, 34, 1956, p. 745.
(2) Momyer et Hyde, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1, 1955, p. 274.
(3) R. Serber, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 1114.
(4) G. Friedlander, Communication personnelle.
(5) J. D. Jackson, *Canad. J. Phys.*, 34, 1956, p. 767.
(6) M. Lefort, G. Simonoff et X. Tarrago, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 106.

(*Laboratoire de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences de Paris, Orsay.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Interactions V et A par corrélation angulaire β-γ à la résonance dans l'arsenic 76.* Note (*) de M. **Maurice Spighel**, présentée par M. Francis Perrin.

La corrélation angulaire β — γ à la résonance avec l'embranchement β de 2,41 MeV de ^{76}As, exclut les interactions S et T et est compatible seulement avec les interactions V et A, si l'on tient compte des probabilités relatives pour les différents moments angulaires enlevés par les leptons, données par d'autres méthodes.

Dans le rapport que nous avons présenté au Colloque de Physique nucléaire de Grenoble (février 1960, à paraître au *Journal de Physique*), nous avons donné le résultat expérimental de la corrélation angulaire β-γ à la résonance dans ^{76}As. L'embranchement étudié était la transition β de 2,41 MeV, $2^+ \rightarrow 2^-$, interdite du premier ordre, suivie d'un γ de 560 keV, E_2 pur. Nous déterminons le paramètre nucléaire α en supposant la fonction de corrélation angulaire de la forme (1)

$$\frac{\text{Cte}}{q}\left[1 - \frac{\alpha p \cos\theta}{Wq}(E + p\cos\theta)\right],$$

p et W, quantité de mouvement et énergie totale du β;
q et E, énergies du neutrino et du γ.

Le résultat est $\alpha = 0,9 \pm 1,1$, donc $-0,2 < \alpha \leq 1$. Les limites d'erreurs sont les erreurs statistiques en $\sqrt{2n}$.

Le paramètre α dépend non seulement de la corrélation angulaire β-neutrino, mais de la distribution angulaire des γ par rapport à l'émission du couple de leptons : ceci est dû à l'orientation du noyau résiduel après émission des leptons, cette orientation étant liée à ces directions d'émission.

A l'aide d'une série d'hypothèses plausibles, nous avancions que notre résultat était compatible avec l'interaction A : nous pensions que l'analyse exacte d'une telle expérience était inextricable vu le nombre de paramètres en jeu lors d'une transition interdite du premier ordre.

Depuis nous avons étendu la théorie d'un tel type de corrélation aux cas des transitions interdites du premier ordre (2). Avec la seule hypothèse justifiée par l'expérience (3), que le spectre β soit de forme presque permise, ce que ne contredit pas la faible corrélation angulaire β-γ observée (4), en tenant compte des spins des états initial et final de la transition β et du caractère E_2 du γ, en se reportant aux notations de Konopinski (5), la théorie conduit aux formules suivantes :

Pour les interactions V, A : $2^- \xrightarrow{\beta} 2^+ \xrightarrow{E_2} 0^+$, on a

$$\alpha_{V,A} = 1 - \frac{5}{3}\,\frac{x_{V,A}^2}{1 + x_{V,A}^2}$$

avec

$$x^2_{V,A} = \frac{\left|\int \vec{\sigma} \times \vec{r}\right|^2 [C_A + (\xi_1 - \eta_1) C_V]^2}{\left|\int \vec{\sigma} . \vec{r}\right|^2 [(1 - \xi_1) C_A]^2}.$$

Pour les interactions S, T : $2^- \xrightarrow{\beta} 2^+ \xrightarrow{E_2} 0^+$, on a

$$\alpha_{S,T} = -1 + \frac{5}{3} \frac{x^2_{S,T}}{1 + x^2_{S,T}},$$

avec

$$x^2_{S,T} = \frac{\left|\int \beta\vec{\sigma} \times \vec{r}\right|^2 [C_T(1 - \eta_1) + \xi_1 C_S]^2}{\left|\int \beta\vec{\sigma} . \vec{r}\right|^2 C_T^2},$$

x^2 est le rapport des deux facteurs de forme $S_1^{(1)}/S_1^{(0)}$.

Nous négligeons l'interaction P qui ne changerait pas nos conclusions.

Arrivée à ce point, notre interprétation dépend de la détermination de x^2 par d'autres méthodes :

a. Pipkin et Culvahouse ([6]) ont étudié l'alignement partiel du noyau $^{76}Se^*$ en mesurant l'anisotropie d'émission du γ ([7]); ils alignent d'abord le noyau ^{76}As dans un cristal de silicium chargé à l'arsenic radioactif, par radiofréquence dans un champ magnétique; ils observent le changement dans le peuplement des sous-états magnétiques de $^{76}Se^*$ amené par l'émission β : ceci dépend en effet des probabilités P (ΔL) des différents moments angulaires possibles $\Delta L = 0, 1, 2$ enlevés par les leptons. Ils en déduisent, sans qu'ils puissent donner les erreurs expérimentales :

$$P(\Delta L = 0)/P(\Delta L = 1) \# 2,5,$$

ce qui nous donne

$$x^2_{V,A}, \quad \text{ou} \quad x^2_{S,T} = 0,75.$$

b. Boehm ([8]) a étudié la corrélation angulaire β-γ polarisée circulairement dans ^{76}As. Le coefficient A d'anisotropie entrant dans la fonction de corrélation $1 + Ap/W \cos\theta$ est donné par

$$A = \frac{1}{6} \frac{x^2}{1 + x^2} \pm \frac{2}{\sqrt{6}} \frac{|x|}{1 + x^2} \qquad \text{pour une transition } 2^- \xrightarrow{\beta} 2^+ \xrightarrow{E_2} 0^+.$$

La valeur de A ($+ 0,03 \pm 0,12$) trouvée, donne pour x^2 en augmentant légèrement les erreurs indiquées :

Soit $x^2 > 4$, soit $x^2 < 0,14$.

c. King et Peaslee ([9]) ont classé les transitions β interdites du premier ordre entre elles, notamment les transitions 2^--2^+. D'après les considérations développées dans ce travail, on peut en déduire $x^2 < 1$.

De ces trois travaux nous sommes donc amené à choisir x^2 certai-

nement plus petit que 1 : on en déduit les inégalités

$$\alpha_{V,A} > 0{,}30, \qquad \alpha_{S,T} < -0{,}30.$$

Dans ces conditions, notre résultat expérimental s'interprète clairement : il exclut la possibilité des interactions S, T et est compatible seulement avec les interactions V, A. Il est inutile d'étudier pour l'instant l'influence légèrement corrective des différents facteurs négligés, en particulier la part due aux moments angulaires $\Delta L = 2$.

Notre analyse montre qu'il est encore possible de choisir le type d'interaction à partir d'une corrélation angulaire β-γ à l'énergie de résonance, même dans le cas d'une transition interdite du premier ordre; cette transition dépend d'au moins cinq éléments de matrice inconnus; le doute peut être levé si l'on connaît par une autre méthode les probabilités respectives des différents moments angulaires enlevés par les leptons. Comme beaucoup d'expériences du type corrélation angulaire β-noyau de recul, les résultats apportés par une seule expérience peuvent être sujets à caution, comme le montrent les variations des résultats expérimentaux de ces dix dernières années sur ce sujet.

Si l'on admet les interactions V, A, notre résultat lève le doute dans l'interprétation des résultats de corrélation angulaire β-γ polarisé circulairement [8], dans les transitions interdites et permet de choisir dans le cas de ^{76}As :

$$\left|\int \vec{\sigma} \times \vec{r}\right|^2 [C_A + (\xi_1 - \eta_1) C_V]^2 \leq \left|\int \vec{\sigma} . \vec{r}\right|^2 [(1 - \xi_1) C_A]^2.$$

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) M. Spighel, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 488.

(2) M. Spighel, *Thèse* (sous presse).

(3) Pohm, Waddell et Jensen, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1315.

(4) H. Rose, *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 739.

(5) E. Konopinski, *β and γ Ray Spectroscopy*, Siegbahn, 1955, p. 292.

(6) F. M. Pipkin et J. W. Culvahouse, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1423.

(7) S. R. De Groot et H. A. Tolhoek, *β and γ Ray Spectroscopy*, Siegbahn, 1955, p. 619.

(8) F. Boehm, *Z. Phys.*, 152, 1958, p. 384.

(9) R. W. King et D. C. Peaslee, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1284.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Orsay.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Un procédé de dosage direct et continu du radon dans l'air.* Note (*) de MM. **Daniel Blanc**, **Jacques Fontan** et **Gilbert Vedrenne**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On mesure de façon continue la teneur en radon de l'air; après avoir traversé un papier filtre, l'air passe dans une chambre étanche (200 à 1000 l). A la sortie, les particules des descendants sont recueillies sur un filtre dont on mesure l'activité α. L'appareil permet de doser des concentrations en radon de 2.10^{-14} C/l.

Le dosage direct et continu du radon n'a été abordé que par Labeyrie et Weill [1] qui introduisaient l'air à doser, préalablement filtré, dans une chambre d'ionisation de grand volume. Nous avons repris cette question, qui doit trouver des applications pratiques : en Géophysique, de tels dosages permettraient d'obtenir de nombreux renseignements sur la nature des terrains; dans les mines d'uranium, on connaîtrait ainsi la quantité de radon inhalée, qui est un élément inconnu dans le cas de la protection par masque.

Description de l'ensemble réalisé (*fig.* 1). — Une pompe débitant 10 m^3/h aspire l'air atmosphérique à travers deux filtres de papier (Schneider rose)

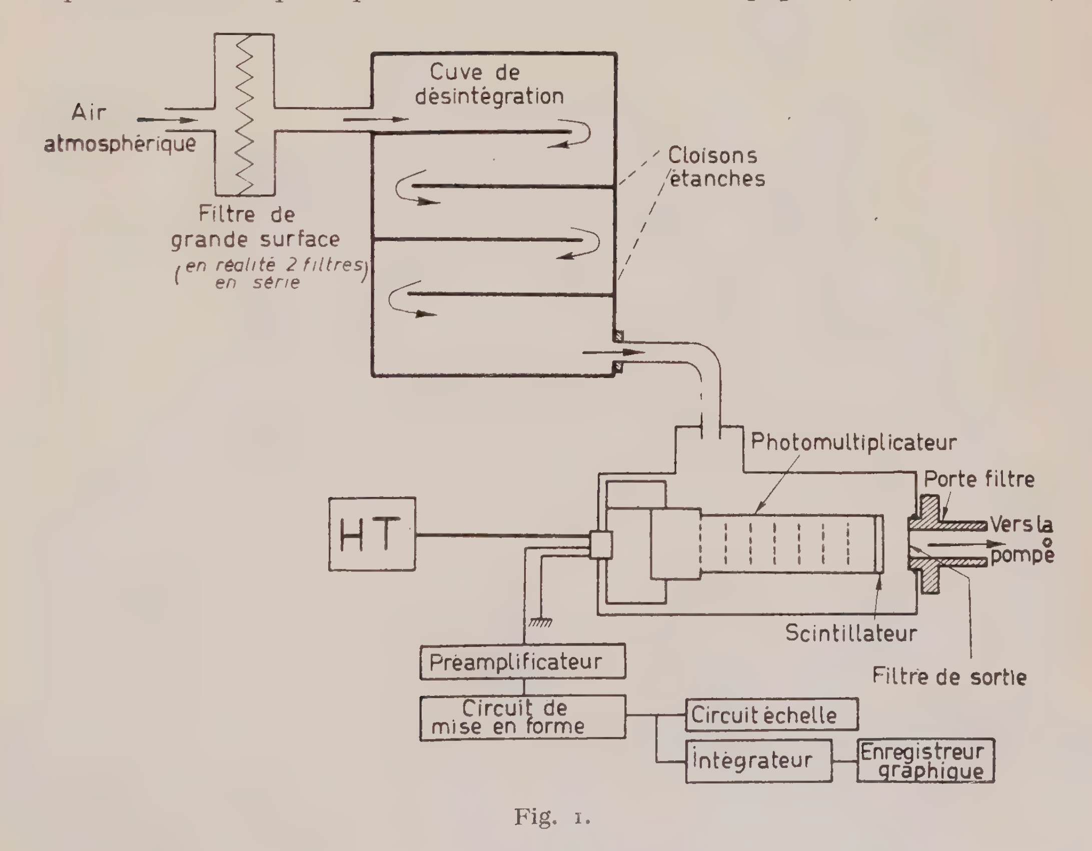


Fig. 1.

en série; le pouvoir de rétention de chacun de ces filtres étant supérieur à 99 % [2], tous les produits radioactifs solides sont éliminés. L'emploi

de filtres plissés (surface utile de 4 m²) permet d'éviter toute perte de charge : la dépression est de 2 à 3 mm d'eau. L'air purifié ne contient plus comme contaminant radioactif naturel que du radon (et un peu de thoron); il pénètre ensuite dans une chambre étanche dont le volume est réglable de 200 à 1 000 l. Une partie du radon se désintègre dans cette chambre; ses descendants solides sont recueillis à la sortie sur un papier filtre identique à ceux placés à l'entrée; sa surface est de 20 cm².

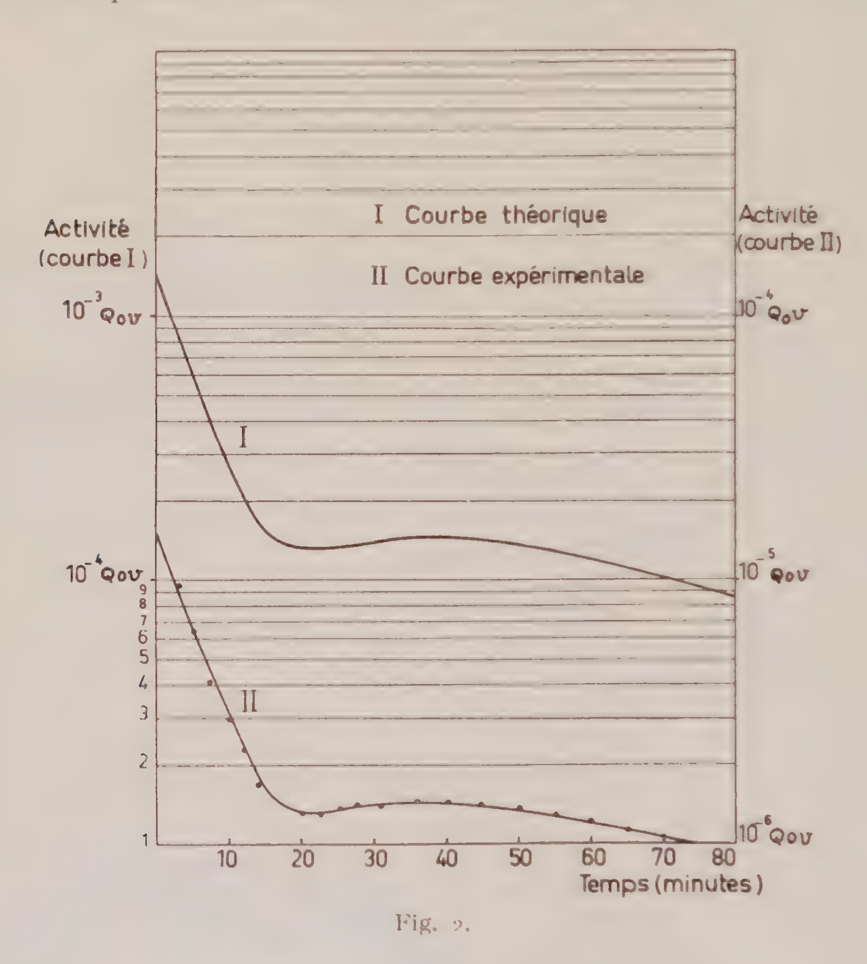


Fig. 2.

Un compteur à scintillations [écran de ZnS (Ag) et P. M. Radiotechnique 53-AVP] donne l'activité α recueillie par le filtre de sortie : elle est la somme de l'activité des descendants du radon et de celle des descendants du thoron. Dans les conditions expérimentales réalisées, la contribution des descendants du thoron est négligeable.

Étalonnage de l'installation (*fig.* 2). — Une source de radium (100 μC), constituée par une solution aqueuse de bromure de radium, est enfermée dans un barboteur étanche; on déduit la quantité de radon disponible du temps durant lequel la solution a été maintenue au repos ([3]). Le radon venant de cette source est envoyé dans la chambre étanche. Le rapport

de la valeur de l'activité α mesurée sur le filtre à la valeur théorique déduite de l'intensité de la source donne le rendement de l'installation. La figure 2 correspond à une quantité de radon de 20 μC et à un temps de passage de 400 s dans la chambre (volume utile : 1 000 l).

D'une mesure à une autre, le rendement varie un peu (1/10e de sa valeur, au maximum) : sa valeur moyenne est de 0,01. Les pertes viennent de la géométrie du système de détection, de l'efficacité du scintillateur, de l'absorption des rayons α dans le filtre, etc.

Activité minimale mesurable. — Le bruit de fond du compteur à scintillations est de 0,1 impulsion/mn et l'on détecte sans difficulté une activité donnant 0,5 impulsion/mn. On en déduit que, pour un rendement de 0,01, l'activité minimale mesurable est de $1,4.10^{-14}$ C/l : c'est environ le 10/1000e de la concentration maximale tolérable de radon dans l'air pour l'inhalation [4].

(*) Séance du 23 mai 1960.

[1] J. Labeyrie et J. Weill, *C. R. Conf. Appl. Pac. Energie Atomique*; Genève, 1955, Rapport P/353.

[2] J. Labeyrie, *Thèse Doctorat es Sciences*, n° 3519, Paris, 1954.

[3] Mme Curie, *Traité de Radioactivité* (I), Gauthier-Villars, Paris, 1910, p. 282.

[4] Agence Internationale de l'Énergie Atomique : *Manipulation sans danger des radioisotopes*, Vienne, 1958, p. 103.

(*Centre de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption d'azote et de krypton sur des noirs de platine électrochimiques.* Note (*) de M. **Gérard Lapluye**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

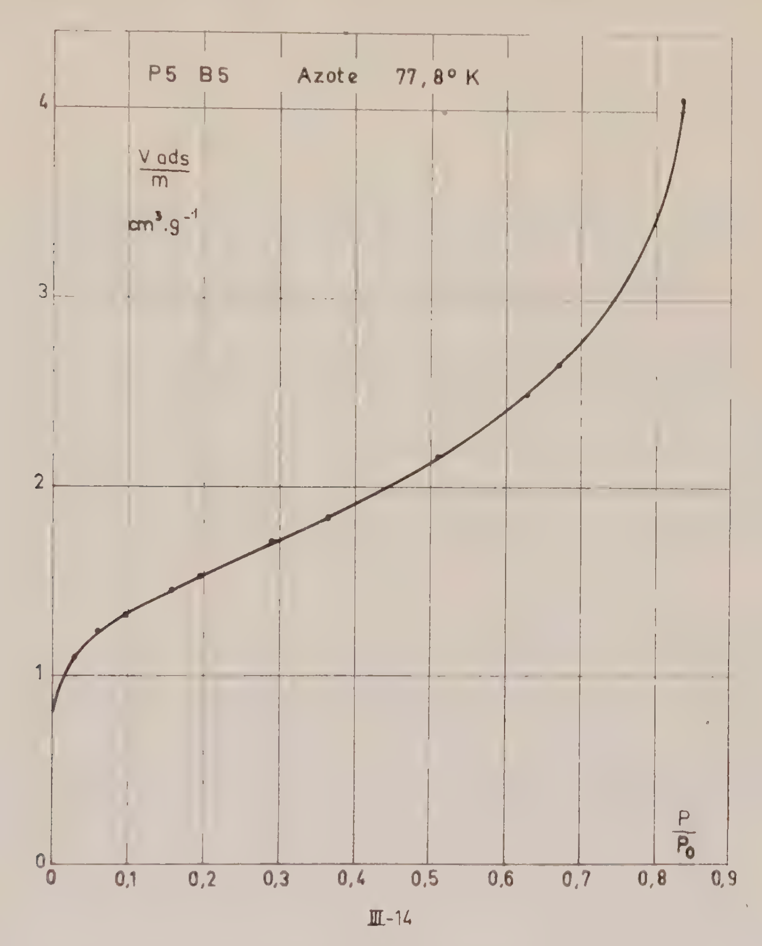
Diverses publications sur les propriétés superficielles des noirs de platine font apparaître des résultats très discordants, notamment dans l'étude des phénomènes d'adsorption gazeuse (1), (2). Il nous a donc paru opportun, dans une étude de ces substances, d'effectuer avec des précautions particulières des mesures d'adsorption d'azote et de krypton à basse température. L'observation d'anomalies dans les processus de fixation de l'azote et du krypton, nous a permis de préciser l'influence de la température de dégazage sous vide, et de mettre en évidence l'incapacité de la désorption thermique à nettoyer la surface, ainsi que l'augmentation progressive de l'aire accessible à l'azote et au krypton, au cours de cycles successifs d'adsorption. Enfin, le calcul de la chaleur isostérique, et principalement de l'entropie d'adsorption, fournit des indications sur le comportement des molécules de krypton en surface de l'adsorbant.

Les noirs de platine ont été préparés par dépôt cathodique, à partir d'une solution chloroplatinique contenant 0,006 % d'acétate de plomb. Un appareil thermostatisé à 25° C ± 0,05, et comportant des canalisations courtes et de faible volume, a été utilisé pour l'obtention des courbes isothermes. Le krypton était admis au moyen d'un dispositif micro-introducteur. Lors des mesures avec ce gaz, nous avons effectué la correction des gradients de pression d'origine thermomoléculaire (3). Les densités absolues, mesurées par déplacement d'hélium, sont voisines de celles du platine, elles sont comprises entre 20,9 et 21,2. Les isothermes d'adsorption d'azote ont été établies à 77,8° K. L'adsorption du krypton a été mesurée à 77,8, 90 et 193° K. Toutes ces courbes appartiennent au type 2 de la classification B. E. T. (4) (*fig.* 1). Les valeurs de V_m (volume de gaz nécessaire pour former une monocouche adsorbée), obtenues par les méthodes B. E. T. et Hüttig, sont concordantes.

L'influence de la température de désorption est très importante. Des échantillons, chauffés sous vide pendant 12 h à 300° C, avant la mesure, présentent une surface environ 14 fois plus faible ($s = 0{,}8\ m^2/g$) que des produits identiques traités à 100° C. La perturbation apportée par la désorption à 300° C n'affecte pas la structure cristalline cubique à faces centrées du platine, ni le paramètre cristallin, ainsi qu'il résulte de la comparaison des diagrammes de diffraction X.

Le chauffage prolongé à 100° C, sous vide, ne suffit pas à nettoyer la surface du platine, bien que la température de 110° C ait été retenue comme température limite de désorption par certains expérimentateurs (1), (2), ce qui ressort de nos mesures effectuées sur diverses prépa-

rations de noir de platine soumises au préalable à ce traitement. En effet, au cours d'adsorptions successives, suivies de désorptions à température ordinaire, conduites sur certains échantillons avec l'azote, sur d'autres avec le krypton, on note une augmentation progressive de la surface du produit. Elle atteint une valeur maximale très voisine de 20 m²/g,



III-14

contre 8,5 m²/g à la première adsorption. Cette évolution de la surface peut être interprétée en admettant un phénomène de nettoyage superficiel par concurrence d'adsorption, entre le krypton et l'azote et des substances non éliminées par désorption thermique.

Les chaleurs isostériques d'adsorption de krypton, calculées entre 77,8 et 90° K, d'une part, et entre 90 et 193° K, d'autre part, en fonction du recouvrement, sont situées dans la gamme habituelle des chaleurs d'adsorption physique, de 3 700 à 2 800 cal/mole. Les isothermes $\log p = f(V/m)$, où p, pression d'équilibre; V/m, volume de gaz adsorbé par gramme de noir de platine, sont linéaires aux faibles recouvrements. La chaleur d'adsorption varie donc, au début du phénomène, proportionnellement à la fraction de surface non recouverte. Le calcul [5], [6] de la variation d'entropie d'adsorption du krypton, à partir des résultats expérimentaux,

entre les températures de 77,8 et 90° K, l'état standard choisi étant le degré de recouvrement $\theta = 0{,}5$, fournit la valeur

$$\Delta S = -21{,}9 \text{ cal. deg.}^{-1} \text{ mole}^{-1}.$$

Les variations d'entropie du krypton correspondant au passage, d'une part de l'état tridimensionnel à l'état standard bidimensionnel, d'autre part de l'état tridimensionnel à la configuration stable, sont respectivement :

$$\text{[illegible]} = -16{,}4 \text{ cal. deg.}^{-1} \text{ mole}^{-1},$$
$${}_{3}S_{\text{trans}} - {}_{2}S_{\text{config}} = -30 \text{ cal. deg.}^{-1} \text{ mole}^{-1}.$$

La variation expérimentale est comprise entre ces valeurs. La liberté de translation bidimensionnelle paraît donc en partie supprimée. L'explication selon laquelle la couche adsorbée serait entièrement immobile, mais douée d'une liberté de vibration, peut être retenue. En effet, utilisant comme fréquence de vibration la valeur estimée pour le platine aux températures expérimentales, et l'appliquant au calcul de l'entropie de vibration du krypton adsorbé, on obtient 5,8 cal.deg.$^{-1}$ mole^{-1}, ce qui amène l'entropie du krypton à deux unités près de la valeur correspondant à la variation d'entropie de configuration. Ce dernier comportement, plus probable, est prévisible aux basses températures de l'expérience.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) A. F. Benton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1850-1861.
(2) E. U. Franck et H. Biedermann, *Kolloid Z.*, B, 129, nos 2-3, 1952, p. 137-140.
(3) S. Chu Liang, *J. Appl. Phys.*, 22, no 2, 1951, p. 148-153; *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 660-662 et 57, 1953, p. 910-911; *Canad. J. Chem.*, 1955, p. 279-285.
(4) S. Brunauer, *Physical Adsorption of gases and vapours*, Oxford, 1945.
(5) C. Kemball *in Adv. in Catalysis*, II, Academy Press, New York, 1950.
(6) G. D. L. Schreiner et C. Kemball, *Trans. Faraday Soc.*, 49, no 3, 1953, p. 292-299.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la résistivité des nitrures de cérium et de praséodyme.* Note (*) de M. **Joseph N. Daou**, transmise par M. Paul Pascal.

L'étude de la résistivité des nitrures de cérium et de praséodyme a été faite sur des échantillons préparés par action de l'azote sur des lames de métal hydruré. Une telle méthode de nitruration, déjà décrite par d'autres auteurs ([1]) convient particulièrement à la préparation d'échantillons massifs, elle présente l'avantage d'avoir lieu à des températures plus basses que la nitruration par action directe de l'azote sur le métal ([2]); ces températures sont compatibles avec l'emploi du dispositif de mesure ([3]).

Des lames de cérium et de praséodyme d'épaisseur 0,15 mm environ ont été hydrurées à 500° C jusqu'à des taux d'hydruration supérieurs à 2 at. H/at. de métal, et maintenus à 500° C pendant un temps suffisant pour que toute la masse du métal ait réagi. Pour de tels taux d'hydruration, la totalité des sites tétraédriques sont remplis, et de l'hydrogène se trouve localisé dans des sites octaédriques en quantité d'autant plus grande que la pression d'équilibre est plus élevée ([4]). Pour éliminer l'influence de l'hydrogène octaédrique sur la résistance électrique, j'ai ramené la composition de l'hydrure au voisinage de MH_2 par pompage prolongé.

La nitruration est effectuée par additions successives d'azote à 500° C. Au début de chaque addition, une légère absorption a lieu; elle est suivie, peu après, d'une désorption qui correspond à la libération de deux atomes d'hydrogène par atome d'azote fixé. La légère absorption initiale résulte de la fixation d'hydrogène dans des sites octaédriques de la partie hydrurée. Ce phénomène se trouve confirmé par l'étude cinétique par mesure de la résistance électrique. On constate, au cours de l'absorption initiale, une augmentation de la résistance électrique plus forte que celle qui accompagne la désorption ultérieure. Elle est due à la superposition des variations de résistance résultant de la fixation de l'azote d'une part, et de la fixation de l'hydrogène dans les sites octaédriques, d'autre part ([3]). La quantité d'hydrogène ainsi fixée dépend de la pression de l'azote admis et de la quantité d'hydrure MH_2 présent.

L'étude de la résistivité pour le système M-H-N à l'équilibre exige, bien entendu, l'élimination, après fixation de l'azote, de l'hydrogène situé dans des sites octaédriques. La quantité d'hydrogène évacué après réaction, correspond exactement au double de la quantité d'azote fixé.

Deux sortes de déterminations ont été effectuées : d'une part, les variations thermiques du rapport de la résistance électrique du nitrure de cérium à celle du métal (*fig.* 1), d'autre part, les variations du rapport de la résistance électrique du produit de l'action de l'azote sur l'hydrure

de praséodyme à celle du métal, en fonction du taux d'azote fixé, à 500 et 25° C (*fig.* 2).

La comparaison des résultats concernant les nitrures CeN et PrN met en évidence deux différences fondamentales. En particulier :

$$\frac{\left(\frac{R_{CeN}}{R_{Ce}}\right)_{500^\circ C}}{\left(\frac{R_{CeN}}{R_{Ce}}\right)_{25^\circ C}} \sim 4, \quad \frac{\left(\frac{R_{PrN}}{R_{Pr}}\right)_{500^\circ C}}{\left(\frac{R_{PrN}}{R_{Pr}}\right)_{25^\circ C}} \sim 1.$$

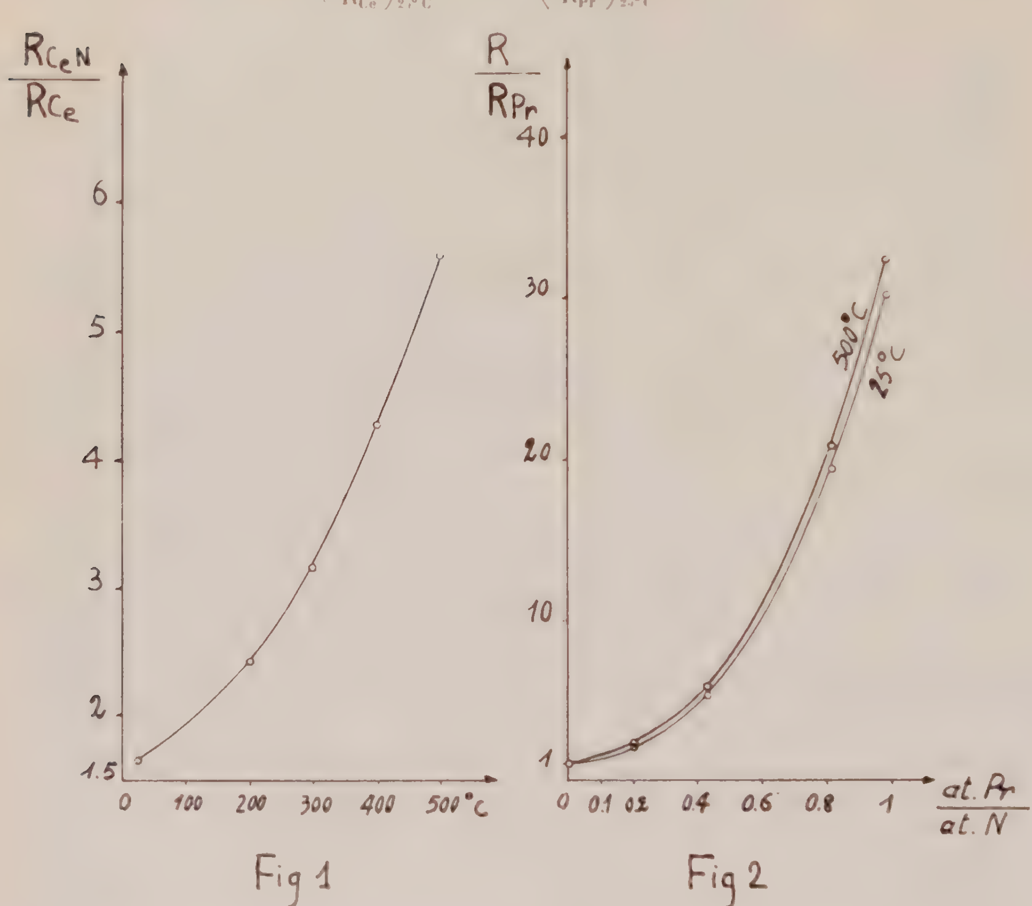


Fig 1 Fig 2

Par ailleurs on voit que le nitrure de cérium est beaucoup plus conducteur que le nitrure de praséodyme :

$$\left(\frac{R_{CeN}}{R_{Ce}}\right)_{25^\circ C} = 1,66 < \left(\frac{R_{PrN}}{R_{Pr}}\right)_{25^\circ C} = 30.$$

Il y a lieu de rapprocher ces résultats de la constatation faite par Brigdman que le coefficient de température $(1/R_0)(\Delta R/\Delta t)$ entre 0 et 25° C, est plus faible pour les métaux des terres rares que pour les métaux ordinaires. Or tandis que dans le cas du nitrure de praséodyme, le coefficient de température est sensiblement le même que celui du praséodyme métallique, dans le cas du nitrure de cérium, il s'écarte de la valeur correspondant

au cérium métallique, pour prendre une valeur voisine de celle qui correspond aux métaux ordinaires.

On peut relier cette observation aux remarques de Eick, Baenziger et Eyring (6) concernant le paramètre du réseau des différents nitrures des terres rares. Ces auteurs ont étudié la variation de ce paramètre en fonction du rayon de l'ion trivalent, et constaté que le point correspondant au nitrure de cérium se situe au-dessous de la droite représentant cette variation. Cette singularité peut être attribuée à la tétravalence du cérium dans le réseau CeN, impliquant un transfert de l'électron $4f$ à la bande de valence (7), qui peut rendre compte à la fois de la forte contraction du réseau (8) et de la meilleure conductibilité du nitrure de cérium par rapport à celles des autres nitrures lanthanidiques.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) W. Muthmann et K. Kraft, *Leibigs Ann.*, 325, 1902, p. 274.

(2) Dafert et Miklauz, *Moutash.*, 33, 1912, p. 911.

(3) J. N. Daou, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1595.

(4) R. N. R. Mulford et C. E. Holley Jr., *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1222.

(5) P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts. Sc.*, 83, 1954, p. 1.

(6) H. A. Eick, N. C. Baenziger et L. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5987.

(7) L'étude magnétique des nitrures de cérium et de praséodyme, faite par Albany, le conduit à cette même conclusion. Communication privée (à paraître).

(8) V. A. Iandelli et E. Botti, *Att. Acad. Lincei*, 25, 1937, p. 129.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de sels paramagnétiques sur la résonance magnétique nucléaire de la pyridine et de l'éthanol.* Note de Mme **Marie Freymann** et M. **René Freymann**, présentée par M. Jean Lecomte.

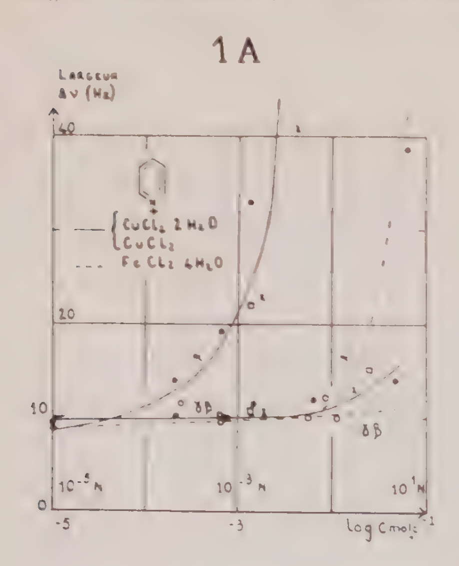
On savait que l'introduction de sels paramagnétiques dans l'eau diminue le temps de relaxation. En effectuant des mesures de résonance magnétique nucléaire, en haute résolution, nous nous sommes proposés d'étudier, non plus un effet global, mais l'influence sélective sur les divers protons d'une molécule (pyridine, éthanol, etc.) : d'une part sur la largeur des raies (effet de relaxation), d'autre part sur leur position (effet d'écran).

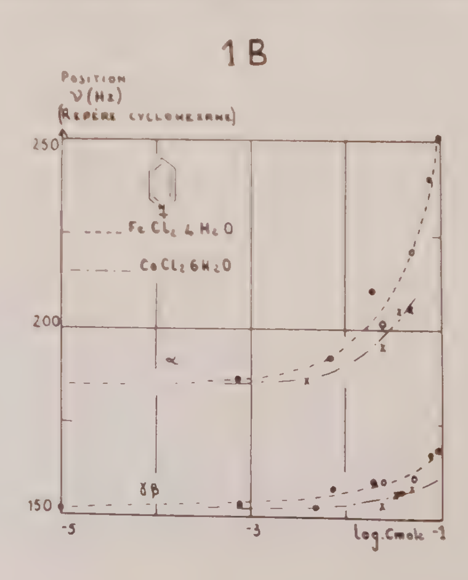
Nous avons signalé précédemment [1] que des traces de chlorure de cuivre dans la pyridine, *élargissaient sélectivement* les raies des protons en α et γ-β. Nous avons développé cette observation en examinant quantitativement l'influence de l'introduction de $CuCl_2$, $CuCl_2\ 2H_2O$, $FeCl_2\ 4H_2O$, chlorures ferrique et chromique, et de $AlCl_3$, iode, acétate d'uranyle, nitrate d'uranyle, dans la pyridine, la 2-picoline et l'éthanol (Trüb-Tauber; 25 MHz; bandes latérales; repère interne cyclohexane). Deux phénomènes distincts sont observés : diminution du temps de relaxation [élargissement des raies [2]]. Modification de l'effet d'écran (déplacement des raies).

Alors que $AlCl_3$, iode, acétate et nitrate d'uranyle ne changent guère la largeur des raies de la pyridine ou de l'éthanol, on observe un effet important des divers sels paramagnétiques cités plus haut.

1. Pyridine. — *Temps de relaxation.* — Comme nous l'avions observé qualitativement [1], la raie du proton en α est beaucoup plus sensible que les raies γ, β à la fixation de sels de cuivre sur l'atome d'azote de la pyridine.

La figure 1A précise quantitativement la variation considérable de largeur de la raie α, en fonction de la concentration en chlorure de cuivre,





alors que le groupe γ-β ne subit d'influence appréciable qu'aux concentrations supérieures à 0,05 N environ. Nous n'avons pas observé de différence marquée entre l'effet de $CuCl_2$ et celui de $CuCl_2\ 2H_2O$.

La figure 1A montre un résultat analogue pour $FeCl_2\ 4H_2O$, mais pour des concentrations plus élevées. Des courbes assez voisines ont été obtenues pour les chlorures ferrique et chromique.

Les mélanges de $CuCl_2\ 2H_2O$ et de 2-picoline donnent des courbes comparables à celles de la figure 1A.

Effet d'écran. — On sait [3] que, pour la pyridine pure, l'effet d'écran est particulièrement marqué en α. Comme on le voit sur la figure 1B, l'effet d'écran en α est accru (complexation) par l'introduction de chlorure ferrique ou de cobalt, au-delà de 0,01 N; pour le chlorure cuivrique l'observation n'est pas possible car la raie, trop élargie, a disparu.

2. ÉTHANOL. — *Temps de relaxation.* — La fixation du sel de cuivre sur le groupement OH de C_2H_5OH produit un élargissement considérable de la raie OH, très fine (*fig.* 2 et 3A); l'effet sur CH_2 est plus faible, et plus

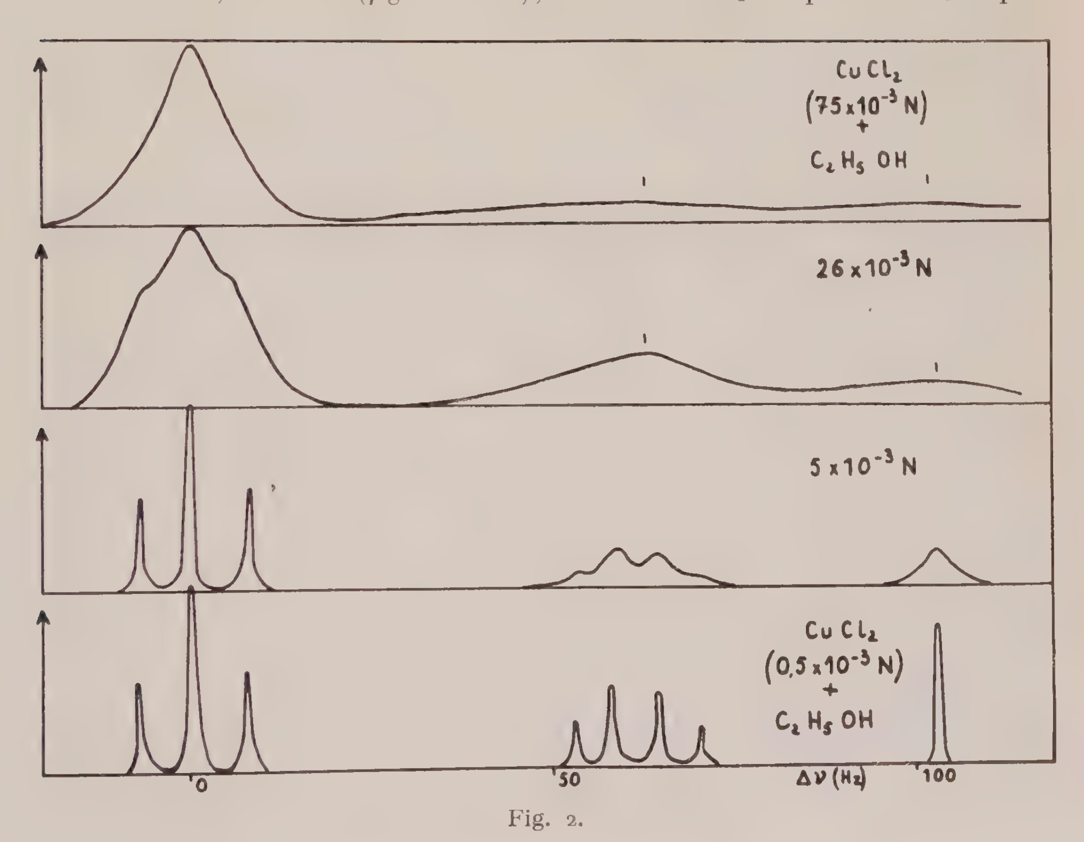
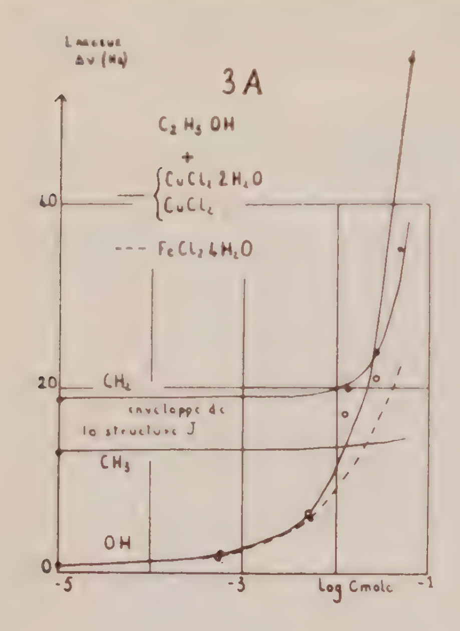


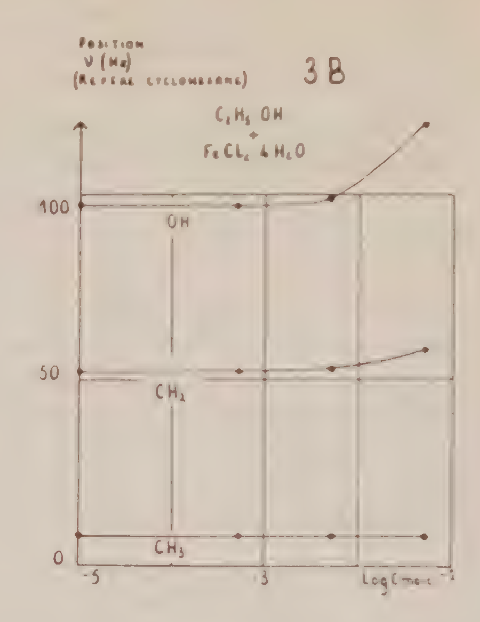
Fig. 2.

encore sur CH_3 (au fur et à mesure que la concentration en sel augmente, l'élargissement de la raie produit une disparition progressive de la structure J). Nous n'avons pas décelé de différence sensible dans l'action de $CuCl_2$ et de $CuCl_2\ 2H_2O$.

Le chlorure ferreux conduit à des résultats analogues (*fig.* 3A).

Effet d'écran. — La figure 3B montre le déplacement des raies (et surtout de OH) par introduction de $FeCl_2$ $4H_2O$.





(1) *Arch. Sc. Genève*, 12, 1959, fasc. spécial (Colloque AMPERE), p. 207.

(2) Pour la clarté des figures, nous donnons les largeurs des raies plutôt que les temps de relaxation.

(3) Mme M. et M. R. Freymann, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 677.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Description d'un nouvel appareil de mesure des variations de susceptibilité magnétique.* Note (*) de MM. **Adolphe Pacault**, **Jean Duchène** et **Jean Baudet**, transmise par M. Paul Pascal.

Cet appareil a été particulièrement conçu pour étudier les variations de la susceptibilité magnétique d'une substance en fonction de la température et en atmosphère conditionnée.

La mesure de la variation de susceptibilité est ramenée à celle d'une force engendrée par une induction magnétique (méthode de Faraday).

L'appareil comprend essentiellement une spirale de métal ou de quartz, à laquelle est suspendue la substance. L'induction magnétique en agissant sur celle-ci modifie la longueur de la spirale dont la variation est enregistrée à l'aide d'un suiveur de déplacement.

Description de l'appareil. — L'appareil comprend essentiellement :

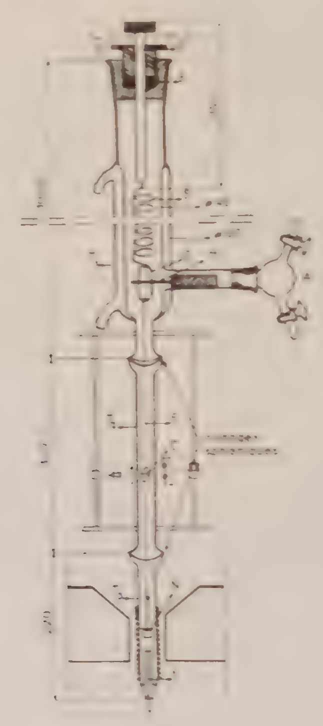
1. Un support vertical sur lequel est fixé par des attaches réglables un long tube de verre T divisé en trois parties. La partie supérieure T_1, de diamètre intérieur de l'ordre de 40 mm, est thermostatée et abrite la spirale S, la partie intermédiaire T_2 est prospectée par le suiveur de déplacement, la partie inférieure T_3, en quartz, protège l'échantillon étudié. Ce tube porte un bobinage et un capillaire Y pour le thermocouple V. Il peut être plongé dans un récipient de Klegecel contenant de l'azote liquide, ce qui permet d'obtenir des températures variant de 80 à 290° K en alimentant le bobinage en courant continu. Si l'on remplace le bain d'azote liquide par un réfrigérant à eau qui protège les pièces polaires, on peut alors obtenir des températures variant de 290 à 1300° K.

Ce dispositif permet donc de prospecter un large intervalle (80-1300° K) de température sans modifier la position du dispositif de mesure et sans toucher à l'échantillon. Celui-ci, contenu dans une nacelle N ou mis en pastille, est suspendu à la spirale par un fil de verre ou de quartz F qui porte un cache cylindrique C. L'orifice latéral A sert à conditionner l'atmosphère du tube (vide, gaz inerte, gaz devant entrer en réaction avec l'échantillon). L'orifice supérieur B permet d'introduire la spirale et de régler sa hauteur dans le tube T_1 grâce à la tige D mobile dans un presse-étoupe E. Le fil F est relié à la spirale S par l'intermédiaire d'un anneau elliptique G dans lequel peut entrer sans y toucher une fine tige métallique magnétique H, dont on verra le rôle ultérieurement, et qu'on peut escamoter à l'aide d'un aimant permanent.

2. Un suiveur de déplacement capable d'enregistrer les déplacements verticaux du cache C donc de l'échantillon. Ce suiveur de déplacement est décrit ailleurs [1], on en rappelle simplement le principe.

Un chariot se déplaçant verticalement sur deux tiges parallèles est équilibré par des contrepoids de telle sorte que sa position soit indifférente.

Il porte un dispositif optique éclairant deux photocellules montées en opposition. Si l'éclairement des cellules n'est pas le même, un courant continu prend naissance. Après amplification il asservit un moteur actionnant le chariot. Celui-ci se déplace alors jusqu'au moment où les deux cellules ont à nouveau le même éclairement, c'est-à-dire lorsque le cache les obscurcit également. Un potentiomètre est solidaire du moteur, sa tension est appliquée à un enregistreur. L'appareil permet de mesurer 1/100e de millimètre.



3. Un électroaimant classique monté sur un socle pouvant se déplacer verticalement. Son alimentation est stabilisée et la valeur de l'induction est indépendante du temps.

Principe de la mesure. — L'échantillon étant en place dans l'atmosphère convenable, on règle grâce à la tige D la position de la spirale S pour que la tige H soit au centre de l'anneau G. Son rôle est d'éviter la brusque remontée de la spirale en cas de rupture dans la partie inférieure, et de faciliter les manipulations sur la nacelle en limitant les oscillations de la spirale. Ce dispositif permet en outre de garder sensiblement constant le niveau de la nacelle dans le tube. Le suiveur de déplacement est convenablement étalonné. L'électroaimant est en position basse, c'est-à-dire que l'induction magnétique est pratiquement négligeable au niveau de la substance. L'ensemble est en équilibre. L'électroaimant est alors mis en mouvement. Il s'approche lentement de la nacelle qui subit une force engendrant un déplacement enregistré par le suiveur de déplacement.

Celui-ci passe par un maximum lorsque la substance est dans le plus grand gradient de champ (méthode de Faraday).

Dans ces conditions, la susceptibilité magnétique, à la température T est donnée par la formule $\chi = \lambda[\chi^0 - \varkappa_a^0/\rho^0] + \varkappa_a/\rho$ où χ, χ^0, $\varkappa_a$, $\varkappa_a^0$, ρ et ρ^0 sont respectivement, aux températures T et T_0, la susceptibilité spécifique de l'échantillon, la susceptibilité volumique du milieu ambiant et le poids volumique de l'échantillon. λ est le rapport des forces exercées sur l'échantillon aux températures T et T_0.

Si η et η_0 sont les déviations obtenues sur la coupelle vide, d et d_0 celles obtenues sur la coupelle pleine de l'échantillon, aux températures T et T_0, nous avons $\lambda = (d - \eta)/(d_0 - \eta_0)$. Dans le cas particulier où la mesure est faite dans le vide, la formule s'écrit

$$\chi = \lambda\chi^0$$

Performance. — La performance de l'appareil dépend directement de la spirale utilisée. Des spirales de quartz, utilisables sans trop de difficulté, ont des élongations de 1 mm.mg^{-1}. Cette sensibilité peut être nécessaire pour l'étude de très faibles variations de susceptibilité. Il est plus commode d'utiliser, parce que moins fragiles, des spirales d'élinvar d'élongation 0,2 mm.mg^{-1}. Dans ces conditions des variations de force de 5/100e de milligramme environ sont décelables. La précision $\Delta\chi/\chi$ dépend naturellement de la susceptibilité de l'échantillon.

Cet appareil a été utilisé en particulier pour étudier la variation thermique de carbones prégraphitiques [3] et de composés faiblement paramagnétiques [4]. Il est surtout adapté à la mesure des variations de susceptibilité mais c'est également un appareil utilisable pour la mesure des susceptibilités magnétiques. Il présente sur les autres appareils classiques l'avantage de permettre des mesures dans les milieux gazeux déterminés.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) Cet appareil, conçu par J. Duchène et R. Desbard [2] a été réalisé dans les ateliers des laboratoires de Saint-Gobain (Brevet français n° 1.221.859).

(2) J. Duchène et R. Desbard, *Cat. 56e Exp. Soc. Fr. Phys.*, 1959, p. 109; J. Duchène, *IIIe Congrès international de la détergence*, Colloque, septembre 1960.

(3) A. Pacault, A. Marchand, P. Bothorel, J. Zanchetta, F. Boy, Cherville et Oberlin, *Xe réunion de la Société de Chimie-Physique*, Paris, juin 1960.

(4) J. Baudet, *Thèse*, Bordeaux, 1960.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la cinétique d'oxydation des alliages fer-soufre aux températures élevées dans des atmosphères d'hydrogène et de vapeur d'eau.* Note (*) de MM. **Christian de Beaulieu**, **Michel Cagnet** et **Jean Moreau**, transmise par M. Georges Chaudron.

La cinétique d'oxydation des alliages fer-soufre dans des atmosphères d'hydrogène et de vapeur d'eau présente une phase d'oxydation linéaire suivie d'une phase parabolique. On interprète l'oxydation linéaire par une réaction interfaciale limitée par l'adsorption chimique de l'oxygène sur l'oxyde.

Dans un travail récent, de Beaulieu et Cagnet [1] ont étudié l'enrichissement en impuretés métalliques (Cu, Co, Cr, W) et métalloïdiques (As, P, S) au voisinage de la limite de séparation du métal et de la couche d'oxyde lorsqu'un acier ou un alliage ferreux binaire est oxydé à haute température. Ils ont montré en particulier que le soufre des alliages fer-soufre s'accumule à l'interface métal-oxyde sous forme de cristaux de sulfure de fer. L'étude de la cinétique d'oxydation de ces alliages fait l'objet de la présente Note.

Les essais ont été effectués sur du fer électrolytique contenant comme principales additions 0,021 % de soufre et 0,067 % de carbone. Les échantillons de forme cylindrique ($h = 10$ mm et $\varnothing = 12$ mm) sont tout d'abord recouverts d'une couche de chrome de 30 à 40 μ d'épaisseur à l'exception de l'une des bases qui, polie spéculairement, est soumise à la réaction. Ils sont ensuite oxydés dans des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau de compositions appropriées, réalisés en utilisant un appareil similaire à celui décrit par Chaudron et Collongues [2] de façon à obtenir des pellicules compactes exclusivement constituées de protoxyde de fer FeO. Nous nous sommes assurés d'une part que la durée nécessaire à la mise en température était identique pour tous les échantillons, de l'ordre de 15 mn et d'autre part que la ségrégation thermique de la vapeur d'eau dans l'atmosphère était inexistante à partir d'un certain débit. L'augmentation de poids de l'échantillon, qui résulte de la quantité d'oxygène fixé sur la surface métallique libre au cours d'un maintien isotherme, permet de calculer l'épaisseur de la couche d'oxyde FeO; ces valeurs sont d'ailleurs en parfait accord avec celles mesurées au microscope sur coupe polie.

La figure 1 se rapporte aux variations de l'épaisseur de la couche d'oxyde FeO en fonction de la durée de réaction, obtenues à 800° C, dans des atmosphères d'hydrogène et de vapeur d'eau dont les compositions étaient définies par le rapport $P_{H_2O}/(P_{H_2O} + P_{H_2})$. Trois séries d'essais ont été effectuées respectivement avec 38,4, 57,6 et 70 % d'eau, deux essais supplémentaires avec 47,4 et 64,4 %. On a adopté pour l'ensemble une vitesse constante de passage des gaz égale à 2 cm/s.

Un examen attentif de ces courbes montre que, dans une atmosphère de pouvoir oxydant déterminé, la croissance de la pellicule d'oxyde obéit

tout d'abord à une loi linéaire : e (en μ) $= k_l t$ (en heures), puis à une loi parabolique d'équation : $e = k_p(\sqrt{t} - \sqrt{t_0})$ où k_l, k_p et t_0 sont des constantes; cette dernière loi s'établit à partir d'une durée critique t_c pour laquelle la droite et la parabole sont tangentes. A titre d'exemple, l'oxydation de cet alliage à 800° C dans une atmosphère (H_2/H_2O) contenant 57,6 % d'eau peut être représentée par la succession des deux lois d'équations $e\ (\mu) = 6{,}5\ t\ (h)$, pour le tronçon à loi linéaire et

$$2{,}35.10^{-4}e^2 + 7{,}5.10^{-2}e = t - 6$$

pour le tronçon à loi parabolique. Le passage d'une loi à une autre s'établirait lorsque la pellicule atteint 130 μ d'épaisseur, soit après 20 h de réaction.

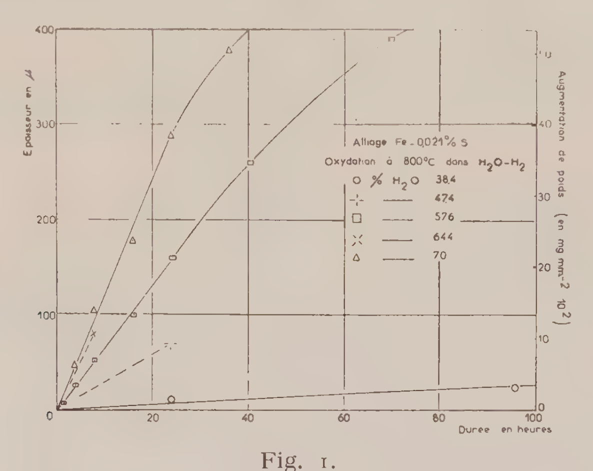


Fig. 1.

A quel mécanisme correspond la phase linéaire de l'oxydation ? Pour répondre à cette question, nous nous inspirerons des travaux de Fuller [3] qui a fait des remarques similaires aux nôtres lors de l'oxydation du fer dans la vapeur d'eau entre 700 et 1250° C; cet auteur admet que la réaction est régie par la diffusion du fer, tout en maintenant un rapport $\Delta c/e$ constant (Δc, différence des concentrations aux limites d'une pellicule d'épaisseur e).

Quelques remarques complémentaires permettent d'expliquer cette cinétique :

1° On aurait pu penser que le soufre présent dans l'alliage risquerait de perturber la cinétique, par exemple en freinant le passage des ions Fe^{2+} à l'interface métal-oxyde. Il n'en est rien, car des essais comparatifs, effectués sur du fer raffiné (0,0077 % O_2, 0,014 % Ni) dans une atmosphère ($H_2 + H_2O$) à 70 % d'eau et à la température de 800° C présentent la même succession de phénomènes et une bonne concordance des épaisseurs comme le montre le tableau suivant :

Durée d'oxydation.....	5 h.	16 h 15 mn.	24 h.
e FeO sur fer (μ)............	75	200	290
e FeO sur fer—S (μ)..........	85	205	300

L'absence d'influence d'une accumulation de soufre à l'interface métal-oxyde — accumulation pourtant importante [*cf.* (1)] — montre que la cinétique d'oxydation n'est pas gouvernée par des réactions à cette interface.

2° La diffusion du fer reste toujours très importante. En effet les pellicules sont constituées exclusivement de protoxyde de fer, même lorsque la magnétite est susceptible de se former dans les conditions d'équilibre. A ce sujet, l'oxydation d'une plaquette de fer à 800° C dans un mélange ($H_2 + H_2O$) à 70 % de vapeur d'eau ne conduit à une lame de Fe_3O_4 qu'après oxydation totale du métal en FeO.

3° La vitesse d'oxydation du fer et des alliages fer-soufre dans la phase linéaire, est une fonction de la concentration en vapeur d'eau de l'atmosphère ou, ce qui revient au même, de la pression d'oxygène équivalente à la dissociation de l'eau à cette température (*fig.* 2).

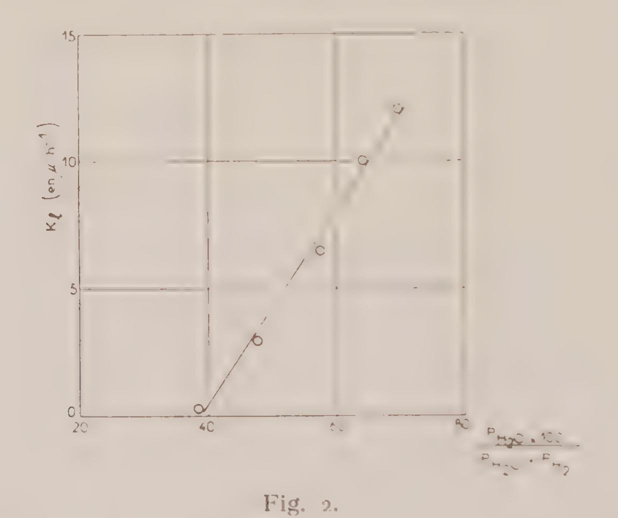


Fig. 2.

Le rapprochement de ces observations permet de conclure que, jusqu'à une certaine épaisseur de la pellicule d'oxyde FeO (correspondant à la durée critique t_c signalée précédemment) le processus régulateur est essentiellement une réaction à l'interface externe FeO-atmosphère. Par suite de la diffusion élevée des ions Fe^{2+}, la vitesse est déterminée par la concentration en vapeur d'eau de l'atmosphère et par l'adsorption chimique de l'oxygène sur l'oxyde déjà présent. Pour des durées supérieures à t_c la croissance devient limitée par la diffusion du fer et se poursuit suivant la loi parabolique classique.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) C. DE BEAULIEU et M. CAGNET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 539.

(2) G. CHAUDRON et R. COLLONGUES, *Rev. Mét.*, 48, 1951, p. 917.

(3) D. R. FULLER-BRAIN, *Thèse*, Paris, 1958.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Détermination graphique de la formule et des constantes d'équilibre de complexes imparfaits appliquée au cas de deux complexes.* Note (*) de Mlle **Yvette Wormser**, transmise par M. Paul Pascal.

Dans un Mémoire antérieur [1] on a montré que les complexes successifs, dont Bjerrum postule l'existence pour interpréter les courbes obtenues par sa méthode de la fonction de formation [2], ne se forment pas nécessairement tous; des réactions moins nombreuses permettent souvent une interprétation correcte de la fonction de formation. Une méthode de détermination graphique ayant été proposée dans ce Mémoire pour rendre compte des réactions, il m'a paru utile de la développer plus en détail dans le cas où il se forme deux complexes, et de montrer son utilisation au calcul des constantes d'équilibre de ces deux complexes.

Les deux réactions pouvant se produire sont

$$M + nA \rightleftharpoons MA_n,$$
$$MA_n + (n' - n)A \rightleftharpoons MA_{n'},$$

M étant l'atome métallique, et A le « ligand », qui peut être soit un anion, soit une molécule neutre.

Les constantes d'équilibre correspondantes sont

$$K = \frac{Z}{MA^n}, \qquad K' = \frac{Z'}{ZA^{n'-n}},$$

en appelant A la concentration du « ligand » libre, M celle de l'ion métallique libre, et Z et Z′ les concentrations des deux complexes.

La concentration totale du métal est

$$C = M + Z + Z'.$$

La fonction de formation $\bar{n}$ correspond au nombre moyen de molécules de « ligand » liées par atome métallique :

$$\bar{n} = \frac{nZ + n'Z'}{C}.$$

En éliminant Z et Z′ dans cette équation, on obtient

$$\bar{n} = \frac{n + n'K'A^{n'-n}}{\frac{1}{KA^n} + 1 + K'A^{n'-n}}. \qquad (1)$$

Examinons la fonction de formation $\bar{n} = f(\log A)$ correspondant à un système de deux complexes donnés MA_{n_1} et $MA_{n'_1}$ c'est-à-dire à des valeurs définies n_1 et n'_1 de n et n'.

Nous allons montrer que si l'on a un réseau de courbes de fonctions de formation correspondant à une valeur donnée K_0 de K et à différentes

valeurs $K'_0 = rK_0$, r étant un nombre positif quelconque, toute courbe de fonction de formation relative au système chimique MA_{n_1}, $MA_{n'_1}$ peut être amenée en coïncidence avec une des courbes de ce réseau, moyennant un déplacement le long de l'axe des abscisses.

En effet soit $\bar{n}_0$ une valeur de $\bar{n}$ pour laquelle la courbe C_0 du réseau, correspondant aux constantes K_0 et $K'_0 = rK_0$ a pour abscisse $\log A_0$.

En appliquant l'équation (1) on peut écrire

$$(2) \qquad \bar{n}_0 = \frac{n_1 + n'_1\, r K_0 A_0^{n'_1-n_1}}{\dfrac{1}{K_0 A_0^{n_1}} + 1 + r K_0 A_0^{n'_1-n_1}}.$$

Considérons une courbe C_1 relative au même système chimique MA_{n_1}, $MA_{n'_1}$, correspondant à des constantes K_1 et K'_1 ; appelons $\log A_1$ son abscisse pour $\bar{n} = \bar{n}_0$. On a ici

$$(3) \qquad \bar{n}_0 = \frac{n_1 + n'_1 K'_1 A_1^{n'_1-n_1}}{\dfrac{1}{K_1 A_1^{n_1}} + 1 + K'_1 A_1^{n'_1-n_1}}.$$

Posons

$$\log A_1 - \log A_0 = \log a \qquad \text{ou} \qquad A_1 = a A_0.$$

Les équations (2) et (3) s'écrivent alors

$$\frac{n_1 + n'_1\, r K_0 A_0^{n'_1-n_1}}{\dfrac{1}{K_0 A_0^{n_1}} + 1 + r K_0 A_0^{n'_1-n_1}} = \frac{n_1 + n'_1 K'_1 (a A_0)^{n'_1-n_1}}{\dfrac{1}{K_1 (a A_0)^{n_1}} + 1 + K'_1 (a A_0)^{n'_1-n_1}}.$$

Les deux courbes C_0 et C_1 seront confondues, pour un déplacement de $\log a$ de la courbe C_0 le long de l'axe des abscisses si cette équation est vérifiée quel que soit A_0, c'est-à-dire si l'on a

$$(4) \qquad a = \left(\frac{K_0}{K_1}\right)^{\frac{1}{n_1}}, \qquad r = \frac{K'_1}{K_0} a^{n'_1-n_1}.$$

Pour n'importe quelle valeur de K_1 et de K'_1, il est possible de trouver les valeurs de a et de r qui vérifient ces équations, quelle que soit la valeur choisie pour K_0, ce qui démontre que le réseau de courbes correspondant à K_0 et $K'_0 = rK_0$ envisagé ci-dessus, en glissant le long de l'axe des abscisses, représente toutes les fonctions de formation relatives au même système chimique.

La comparaison d'une courbe relative à une fonction de formation expérimentale avec un réseau de courbes relatif à un système MA_{n_1}, $MA_{n'_1}$ permet de contrôler si l'hypothèse de l'existence de deux complexes de cette forme peut être admise.

On voit qu'il est nécessaire de posséder, pour chaque système de réactions à éprouver, un réseau de courbes qui permettent la comparaison avec la courbe expérimentale. En fait on ne rencontre pas de réactions corres-

pondant à des valeurs de n ou de $n'-n$ supérieures à 2, d'où un nombre limité de réseaux à construire, qui sont pratiquement les suivants :

Système MA, MA_2 : $n=1$, $n'=2$;
» MA, MA_3 : $n=1$, $n'=3$;
» MA_2, MA_3 : $n=2$, $n'=3$;
» MA_2, MA_4 : $n=2$, $n'=4$.

Ces réseaux se construisent à partir de l'équation (1), en remplaçant n et n' par leur valeur, pour une valeur quelconque de K et pour différentes valeurs de r; il est commode de choisir $K=1$; on a alors $K'=r$ et l'équation devient

$$\bar{n}=\frac{n+n'rA^{n'-n}}{\frac{1}{A_n}+1+rA^{n'-n}}.$$

On construit aisément à partir de cette équation un réseau de courbes $\bar{n}=f(\log A)$ correspondant à différentes valeurs de r, pour chacun des systèmes envisagés.

On constate en comparant les réseaux correspondant aux différents systèmes qu'ils sont assez dissemblables pour qu'il soit possible de distinguer sans ambiguïté les différents systèmes de réactions chimiques, pourvu que les conditions expérimentales aient permis de déterminer la fonction de formation pour les valeurs extrêmes de $\bar{n}$.

Pour étudier une réaction dont on a déterminé la fonction de formation, on recherche par déplacement des réseaux sur l'axe des abscisses si l'on peut observer la coïncidence de cette fonction avec une courbe d'un des réseaux; si une coïncidence existe avec le système correspondant aux valeurs n_1 et n'_1 de n et n', on note la valeur de $\log a$ correspondant au déplacement, et de r de la courbe du réseau, d'où le calcul des constantes à partir des équations (4) en remplaçant K par sa valeur 1 :

$$K_1=\frac{1}{a^{n_1}},\qquad K'_1=\frac{r}{a^{n'_1-n_1}}.$$

S'il n'est possible d'obtenir une coïncidence correcte pour aucun des réseaux, on peut en déduire qu'il est nécessaire de faire appel à l'existence d'un plus grand nombre de complexes pour interpréter la réaction; dans ce cas on peut parfois encore appliquer cette méthode à l'examen de la forme des deux premiers complexes; le calcul développé ci-dessus reste en effet valable à condition que la stabilité des complexes suivants soit assez faible pour ne pas déformer la courbe dans la zone examinée.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) Y. Wormser, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 387.

(2) J. Bjerrum, *Metalammine formation in aqueous solution*, Copenhague, 1941.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène initiée par le n-butyl-lithium dans le benzène.* Note de MM. **Jean Minoux** et **Jean Marchal**, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'étude cinétique de la polymérisation de l'isoprène initiée par le *n*-butyl-lithium dans le benzène montre que les centres actifs dans ce type de polymérisations sont les organolithiens non associés présents dans le milieu réactionnel.

La polymérisation de l'isoprène initiée dans les hydrocarbures par les organolithiens donne un polyisoprène constitué essentiellement par des motifs monomères additionnés en 1.4-cis. Afin d'obtenir des renseignements sur cette stéréospécificité, nous avons étudié la polymérisation de l'isoprène, initiée par le *n*-butyl-lithium dans le benzène, en suivant plus particulièrement la vitesse initiale de polymérisation V_0 en fonction des concentrations initiales en monomère M_0 et en catalyseur C_0. Le *n*-butyl-lithium a été préparé dans le benzène par la méthode de Ziegler [1]. Les polymérisations ont été réalisées sous pression d'argon dans des récipients en pyrex, fermés par des robinets en acier inoxydable, agités dans une étuve maintenue à 30°C. Nous avons effectué trois séries d'expériences en donnant à la concentration initiale en monomère M_0 les valeurs 0,56, 1,07 et 1,67 mole/l et en utilisant des concentrations initiales en catalyseur C_0 au plus égales à 35.10^{-3} mole/l.

Les valeurs de C_0 ont été déterminées par la méthode de Gilmann [2].

Pour étudier la vitesse de polymérisation, des prélèvements de 5 ml ont été effectués régulièrement au cours de chaque expérience. La réaction était arrêtée dans ces prélèvements par addition de méthanol qui réagit avec les organolithiens pour donner du méthanolate de lithium. Le poids d'extrait sec d'un prélèvement est égal au poids du polyisoprène formé augmenté d'un poids relativement faible de méthanolate de lithium constant avec C_0. La courbe, qui donne en fonction du temps pour chaque expérience, définie par C_0 et M_0, le rapport du poids des extraits secs au poids de l'isoprène contenu dans 5 ml de solution initiale, représente par conséquent, à une translation près suivant l'axe des ordonnées, la variation du taux de conversion en fonction du temps. La valeur de la pente initiale P_0 de cette courbe est égale à la vitesse initiale de polymérisation V_0 divisée par M_0.

L'ensemble des valeurs P_0, que nous avons ainsi déterminées permet de tracer finalement les courbes de la figure 1, qui représentent la variation de P_0 en fonction de C_0 pour chacune des trois valeurs de M_0 utilisées. L'examen de ce réseau de courbes montre qu'au-dessous d'une certaine valeur de C_0 indépendante de M_0, P_0 est sensiblement proportionnel à C_0

et qu'au-dessus de cette valeur P_0 varie très peu avec C_0. Cette valeur critique de C_0 est voisine de 4.10^{-3} mole/l.

Les variations de P_0 avec M_0 sont précisées par la figure 2. Nous nous bornerons à constater ici les points suivants : pour les faibles valeurs de C_0 l'ordre de la réaction de polymérisation par rapport au monomère est pratiquement égal à 1 ; pour les valeurs plus élevées de C_0 l'ordre de la réaction tend vers 1 quand M_0 tend vers zéro mais il croît quand M_0 augmente.

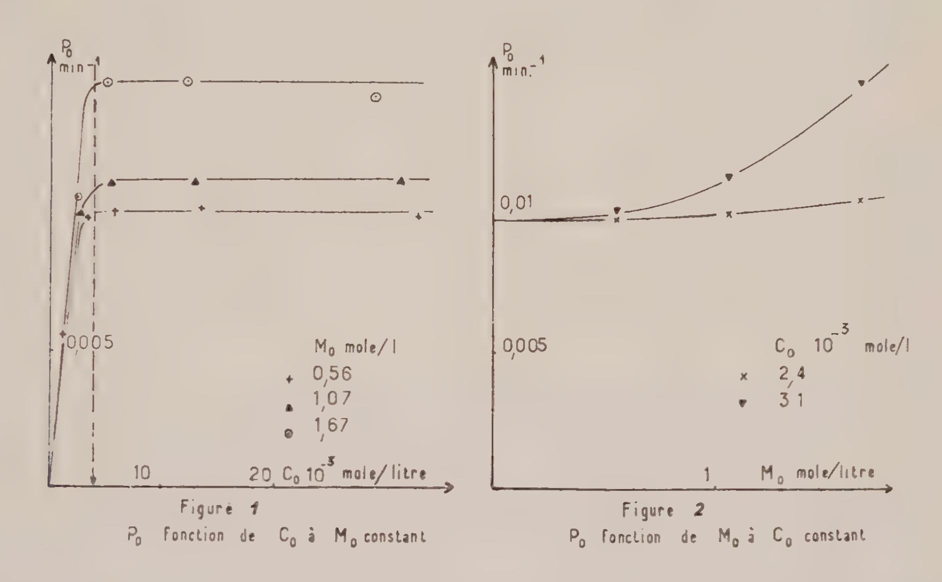


Figure 1
P_0 fonction de C_0 à M_0 constant

Figure 2
P_0 fonction de M_0 à C_0 constant

Discussion. — La loi de variation de la vitesse initiale de polymérisation V_0 avec C_0 peut être expliquée en tenant compte des possibilités d'association des organolithiens présents dans les solutions : *n*-butyllithium et chaînes en croissance. En effet, si nous appelons C_0 la concentration totale de ces organolithiens, x la concentration des organolithiens non associés et K la constante d'équilibre entre les organolithiens non associés et les complexes de m molécules qu'ils peuvent former, la loi d'action de masse s'écrit

$$\frac{x^m}{\frac{C_0 - x}{m}} = K \qquad \text{ou encore} \quad C_0 = \frac{m x^m}{K} + x.$$

Comme la valeur de m est assez élevée [3], de l'ordre de 7, la seconde relation permet de voir facilement que x est équivalent à C_0 pour les faibles valeurs de C_0 et que x varie peu avec C_0 pour les valeurs plus élevées de C_0. Nous remarquons que cette loi de variation de x avec C_0 est analogue à celle de V_0 avec C_0. Comme V_0 est proportionnelle au nombre de centres actifs, il apparaît ainsi que les organolithiens non associés présents dans la solution constituent ces centres actifs.

Cette conclusion est confirmée par les résultats analogues obtenus

séparément par Welch [4] et Tobolsky [5] en polymérisant le styrolène dans les mêmes conditions. Welch a montré en particulier qu'il est possible de superposer la courbe théorique représentant la variation de x en fonction de C_0 à la courbe expérimentale représentant P_0 en fonction de C_0 en donnant à m la valeur citée ci-dessus et en choisissant une valeur convenable de K. La valeur critique de C_0 trouvée par Welch est 20.10^{-3} mole/l tandis que celle de Tobolsky est égale à $4,2.10^{-3}$ mole/l donc très voisine de la nôtre. Cette différence provient peut-être du fait que, pour déterminer C_0, Welch a supposé que le degré moyen de polymérisation au temps t calculé à partir de la viscosité intrinsèque du polymère formé est égal à $(M_0 - M_t)/C_0$ alors que Tobolsky, comme nous, a déterminé directement C_0 par la méthode de Gilmann. Ainsi, le caractère stéréospécifique de la polymérisation de l'isoprène ne peut pas être expliqué par l'action des complexes d'association des organolithiens, complexes qui pourraient intervenir soit, d'après Patat [6] par la nature particulière de leurs liaisons carbone-lithium, soit, d'après Tobolsky [7] par l'effet d'encombrement stérique qu'ils pourraient créer à l'extrémité des chaînes en croissance.

Nos résultats impliquent en outre que le milieu est homogène. Des mesures de la répartition angulaire de la lumière diffusée par les solutions en cours de polymérisation ne nous ont effectivement pas permis de mettre en évidence une hétérogénéité quelconque du milieu. Pour opérer dans de bonnes conditions, les cellules de mesure ont été conçues pour être remplies par filtration directe sous vide à travers une membrane « Millipore » (porosité, 0,35 μ). La stéréospécificité de la polymérisation n'est donc pas liée à une hétérogénéité du milieu contrairement à ce que Tobolsky avait initialement proposé [8].

Notons pour conclure qu'une explication de la stéréospécificité de la polymérisation de l'isoprène initiée par les organolithiens dans les hydrocarbures compatible avec nos résultats est donnée par Stearn et Forman [9]. D'après ces auteurs, la tendance à l'hybridation des orbitales électroniques de l'atome de lithium permettrait la formation intermédiaire d'un complexe cyclique entre une molécule d'isoprène en configuration cis et une molécule d'organolithien au niveau de la liaison C—Li.

(1) K. Ziegler, *Ann. Chem.*, 479, 1930, p. 135.
(2) H. Gilmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1515.
(3) T. L. Brown et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1858.
(4) F. J. Welch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1345.
(5) A. V. Tobolsky, *J. Poly. Sc.*, 128, 1959, p. 259.
(6) F. Patat, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 496-500.
(7) A. V. Tobolsky, *J. Poly. Sc.*, 40, 1959, p. 73.
(8) A. V. Tobolsky, *J. Poly. Sc.*, 25, 1957, p. 245.
(9) R. S. Stearn et L. E. Forman, *J. Poly. Sc.*, 41, 1959, p. 381.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de copolymères séquencés : styrolène-méthacrylate de méthyle, styrolène-acrylonitrile et méthacrylate de méthyle-acrylonitrile.* Note (*) de MM. **Georges Champetier**, **Michel Fontanille** et **Pierre Sigwalt**, transmise par M. Charles Dufraisse.

La préparation de polystyrolène et de polyméthacrylate de méthyle ayant en bouts de chaînes des fonctions carbanioniques actives a permis d'effectuer la synthèse de copolymères séquencés. Le rendement est élevé dans le cas du système polystyrolène-méthacrylate de méthyle. Il est abaissé par des réactions de terminaison de chaînes pour les systèmes polystyrolène-acrylonitrile et polyméthacrylate de méthyle-acrylonitrile.

Swarc a indiqué une nouvelle méthode de synthèse de copolymères séquencés —A—A—A—A— - - —A—B—B—B— - - —B— utilisant des initiateurs anioniques. Des copolymères styrolène-isoprène (1), styrolène-méthacrylate de méthyle (2), styrolène-oxyde d'éthylène (3) ont été ainsi préparés. Contrairement à ce qui avait été obtenu antérieurement, cette méthode permet, en principe, d'obtenir des copolymères dont le nombre et la longueur des séquences sont parfaitement définis. Elle présente donc un grand intérêt pour les études sur les relations entre la structure et les propriétés des copolymères séquencés.

La polymérisation du styrolène est amorcée par du naphtalène-sodium en solution dans le tétrahydrofuranne. Il se forme un polystyrolène isomoléculaire, dit « vivant » parce que les extrémités des chaînes macromoléculaires restent terminées par des groupements carbanions actifs permettant, par addition d'une nouvelle quantité de styrolène, l'accroissement du degré de polymérisation. Au lieu de styrolène, il est possible d'ajouter un second monomère, dont les molécules se fixent sur les chaînes existantes et donnent naissance à un copolymère séquencé.

Toutefois cette méthode ne peut donner de résultats satisfaisants que si les réactifs sont d'une extrême pureté. Au cas contraire, chaque molécule d'impureté réactive (eau, oxygène, etc.) désactive une chaîne macromoléculaire, ce qui provoque à la fois la diminution du rendement en copolymère et la formation d'un système polymoléculaire. Il est, en outre, nécessaire de choisir convenablement le couple de monomères et l'ordre de leur addition, car la formation de la séquence du second monomère doit pouvoir être amorcée par les carbanions terminant la séquence du premier. Des additions successives des deux monomères donnant une suite de séquences ne peuvent se produire que dans le cas particulier où chacun des deux types d'anions est capable d'amorcer la fixation de l'autre monomère. Enfin, pour que le rendement global en homopolymères et copolymères soit quantitatif, il faut qu'il n'y ait pas de réactions de terminaison des chaînes ou de réactions de transfert au monomère.

Dans ce qui suit, les monomères ont été purifiés par plusieurs distil-

lations sous vide poussé, sur des films de sodium et sur des hydrures métalliques. Le solvant a été purifié par distillation sur naphtalène-sodium. Tous les réactifs ont été introduits sous atmosphère de vapeurs du solvant dans un appareil à joints soigneusement rôdés, exempt de robinets, préalablement dégazé sous vide et pourvu d'un agitateur magnétique.

Copolymères séquencés styrolène-méthacrylate de méthyle. — De tels copolymères ont déjà été préparés par Swarc, mais il n'avait pas pu obtenir la polymérisation complète du méthacrylate de méthyle. Il avait attribué ce fait à une réaction de terminaison due aux groupements esters. En améliorant progressivement les purifications des monomères nous avons pu obtenir un rendement quantitatif en polymères, ce qui n'est pas surprenant car, ainsi qu'il sera indiqué plus loin, le polyméthacrylate de méthyle formé est lui-même un « polymère vivant ».

Une solution de $0{,}5.10^{-3}$ mole de naphtalène-sodium dans 7 ml de tétrahydrofuranne est ajoutée à une solution de 5,9 g de styrolène dans 160 ml du même solvant en maintenant la température à — 70°. La polymérisation terminée, on introduit 6,6 g de méthacrylate de méthyle. Après 1 h de réaction à — 70° la réaction est arrêtée par addition de méthanol. Rendement global en homopolymères et copolymères : 100 %.

Le copolymère séquencé a été isolé par extraction sélective. Mais nous avons remarqué que le polystyrolène et le polyméthacrylate de méthyle formés dans ces conditions ne sont pas entièrement solubles respectivement dans le cyclohexane et dans l'acétonitrile, solvants utilisés par Swarc. Le polystyrolène (19 %) a été extrait par le sulfure de carbone et le polyméthacrylate de méthyle (10 %) par le diméthylsulfoxyde. Rendement en copolymère séquencé : 71 %. Composition : styrolène, 46,5 %; méthacrylate de méthyle, 53,5 %. Le copolymère préparé par Swarc à partir de proportions équimoléculaires des monomères contenait 80 % de styrolène.

La formation du polyméthacrylate de méthyle en quantité notable (10 %) doit être attribuée à la présence de naphtalène-sodium restant en fin de polymérisation du styrolène, soit qu'il en demeure une partie sur les parois de l'appareil, soit, plus probablement, qu'il subsiste en solution, par suite d'un équilibre dans la réaction de transfert électronique de l'initiateur au monomère.

Copolymères séquencés styrolène-acrylonitrile. — L'homopolymérisation de l'acrylonitrile amorcée par le naphtalène-sodium en faible concentration n'est pas totale par suite, vraisemblablement, d'une réaction des anions terminaux avec les groupements nitrile. Des copolymères séquencés peuvent être obtenus cependant, mais le rendement global en polymère n'est pas quantitatif.

Une solution de $1{,}2.10^{-3}$ mole de naphtalène-sodium dans 13 ml de tétrahydrofuranne est ajoutée à une solution de 8,1 g de styrolène dans 120 ml du même solvant en maintenant à — 70°. La polymérisation

terminée, on ajoute 7,5 g d'acrylonitrile et on laisse la réaction se poursuivre durant 1 h 30. Rdt 62 %.

Le copolymère séquencé est isolé par extraction sélective du polystyrène au benzène, et du polyacrylonitrile au diméthylsulfoxyde. Les copolymères séquencés sont d'ailleurs en partie solubles dans ces solvants. Le copolymère séquencé obtenu est très légèrement jaune. Composition : styrolène, 79,1 %; acrylonitrile, 20,9 %.

Copolymères séquencés méthacrylate de méthyle-acrylonitrile. — Comme précédemment, la réaction des anions « vivants » avec les fonctions nitrile ne permet pas d'obtenir de bons rendements en copolymères séquencés. Toutefois l'existence de « polymères vivants » du méthacrylate de méthyle est indiquée par la formation de ces copolymères séquencés. Une solution de $0,7.10^{-3}$ mole de naphtalène-sodium dans 14 ml de tétrahydrofuranne est ajoutée à une solution de 6,1 g de méthacrylate de méthyle dans le même solvant à — 70°. Après 2 h 30 de réaction on ajoute 5,6 g d'acrylonitrile. Le mélange réactionnel se trouble après 10 mn. La polymérisation est achevée en 1 h 30. Rendement global en polymère : 58 %.

L'isolement des copolymères séquencés est difficile, car nous n'avons pas trouvé de solvant du polyacrylonitrile qui ne dissolve pas le polyméthacrylate de méthyle. Le polyméthacrylate de méthyle est extrait par l'acétate d'éthyle. Les copolymères séquencés sont ensuite extraits du résidu par l'acétone à chaud. Mais une partie des copolymères séquencés ayant été dissoute par l'acétate d'éthyle, le rendement en copolymère isolé à l'état pur est très faible. Composition du copolymère séquencé extrait : méthacrylate de méthyle, 57 %; acrylonitrile, 43 %.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) M. Swarc, M. Levy et R. Milkovitch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2656.

(2) M. Swarc et A. Rembaum, *J. Polym. Sc.*, 22, 1956, p. 189; M. Leng et P. Rempp, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2720.

(3) D. H. Richards et M. Swarc, *Trans. Farad. Soc.*, 55, 1959, p. 1644.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur une synthèse de poly-2 pyridyl-4 styrène.* Note (*) de MM. **Nasser Guivetchi**, **Bertrand Houel** et **Jean Petit**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action de la pyridine sur le polyparastyryllithium donne le poly-2 pyridyl-4 styrène avec un bon rendement.

Le principe de cette synthèse consiste à faire réagir la pyridine sur le polyparastyryllithium dont la préparation a été décrite précédemment (1).

Une réaction voisine a déjà été utilisée pour préparer la phényl-2 pyridine (2).

Les diverses étapes sont les suivantes :

Le polystyryllithium (3 g) isolé par filtration, est mis en suspension dans 300 ml de toluène anhydre; la pyridine, en large excès, est introduite goutte à goutte dans le mélange fortement agité. La température est ensuite portée à 110° et maintenue pendant 8 h, temps nécessaire à l'évolution complète de la réaction II. Le mélange jaune orangé, après addition de la pyridine, devient rouge puis rouge-brun lors du chauffage et le polymère se dissout progressivement. Après refroidissement, la solution hydrolysée par addition d'eau se décolore et le polymère précipite sous forme d'une poudre jaune. Ce polymère est ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique N et reprécipité par de l'ammoniaque 2 N. Cette opération est renouvelée une autre fois. Le produit est alors lavé à l'eau distillée et séché.

C'est un solide jaune très soluble dans l'acétone, le butanol, le dioxanne, la pyridine, peu soluble dans l'acétate d'éthyle, l'éthanol et le méthanol;

il est insoluble dans le benzène, le toluène, l'éther, les carbures aliphatiques et les solvants chlorés.

Composition élémentaire :

	C %.	H %.	N %.
Théorique..........	86,14	6,12	7,73
Trouvée............	82,8	6,9	7,0 (Dumas).

Le polymère est exempt de brome.

Le spectre infrarouge de la substance présente un grand nombre de bandes d'absorption dont les suivantes sont facilement interprétables :

— bandes de vibration des noyaux aromatiques à 6,25 et 6,75 μ;

— bande de vibration de la substitution para à 11,80 μ;

— bandes de vibration de la liaison C=C du cycle aromatique à 6,18 et 6,68 μ;

— bande de vibration C=N à 6,10 μ;

— bandes de vibration de la substitution α du noyau pyridique à 8,10 et 9,85 μ;

— bande de la chaîne aliphatique à 14,30 μ.

Les autres bandes d'absorption non interprétables ont été recherchées à titre de comparaison dans le spectre de la paratoluyl-α pyridine, préparée au laboratoire.

Cette synthèse a été réalisée par action de la pyridine sur le paratoluyllithium.

La paratoluyl-α pyridine obtenue a été purifiée par distillation sous pression réduite, puis chromatographiée sur alumine.

C'est un liquide légèrement jaune facilement oxydable : $É_{39}$ 230° C; n_D^{25} 1,605.

Elle avait été préparée précédemment par J. Meek et coll. ([3]), H. Gilman, J. Edward ([4]), J. Cymerman-Craig ([5]).

Son spectre infrarouge a permis de retrouver toutes les bandes inconnues du polymère, parfois légèrement déplacées.

Les diverses données analytiques montrent qu'environ 90 % des noyaux aromatiques du polystyrène sont dans ce cas substitués en position para par le radical α-pyridyle.

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) *Synthèses organiques*, II, p. 468-469.

([2]) B. Houel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2209.

([3]) J. Meek et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2667-2668.

([4]) H. Gilman et J. Edward, *Canad. J. Chem.*, 1953, p. 457-468.

([5]) J. Cymerman-Craig, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 100-103.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

RADIOCHIMIE. — *Polymérisation radiochimique des hydrocarbures dans un réacteur nucléaire.* Note (*) de Mme **Ève de Gorski**, MM. **Charles Walther** et **Gabriel de Gaudemaris**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs ont étudié la polymérisation de quelques hydrocarbures sous l'effet du rayonnement complexe d'une pile piscine. La marche de la réaction, et la composition des produits obtenus, sont identiques à celles qu'on obtient sous l'action des électrons accélérés. Par contre, le G radiochimique est un peu différent.

Nous avons cherché à vérifier si nos résultats antérieurs [1] sur la polymérisation des alcènes par les électrons accélérés étaient vérifiés, dans le cas d'irradiations dans le flux d'un réacteur nucléaire. En effet, toute application industrielle éventuelle de cette polymérisation suppose probablement l'emploi d'un réacteur comme source de rayonnement; mais surtout, on peut espérer ainsi apporter quelque éclaircissement à la question, fort controversée à ce jour, de l'identité de l'action sur les hydrocarbures, des rayons γ d'une part, et des neutrons rapides d'autre part.

Nous avons pu utiliser la pile piscine « Mélusine » du Centre d'Études nucléaires de Grenoble. La composition du rayonnement de ce réacteur à uranium enrichi et modéré à l'eau légère, s'établit ainsi, au voisinage immédiat du cœur [2],

γ	73 %	de l'énergie	totale	dissipée
Neutrons thermiques	1	»	»	»
Neutrons rapides	26	»	»	

D'après les mesures physiques, la puissance totale dissipée est de 0,17 W/g, à l'emplacement considéré. Nos irradiations ont été effectuées dans un système à circulation, permettant des débits rigoureusement contrôlés à l'aide d'une pompe doseuse; à la sortie du réacteur on pouvait séparer par distillation le polymère formé, ou aussi bien recycler le mélange monomère-polymère, après prélèvement aux fins d'analyse.

Nous avons irradié le diisobutylène commercial sommairement purifié par distillation; on a observé que ce produit a toujours un G de polymérisation quelque peu inférieur à celui de ses constituants, les triméthyl-2.2.4 pentènes-1 et 2, bien purifiés. Aussi, en avons-nous préparé un lot de 300 l bien homogène, et toutes les comparaisons utiles ont été faites sur ce lot. Nous avons également utilisé l'isooctane (qualité « pure » Phillips Petroleum) et le cyclohexène purifié au laboratoire.

La cinétique de la réaction, comme la nature des polymères, sont identiques à celles de la polymérisation par les électrons accélérés. A titre d'exemple, le tableau I donne la composition des polymères du diisobutylène produits par les deux sources de rayonnement.

L'isooctane et le cyclohexène ont conduit à des constatations analogues.

TABLEAU I.

Composition du polymère du diisobutylène
(pour une dose de 2 Wh/g).

	Triiso-butène (%).	Tétraiso-butène (%).	Pentaiso-butène. (%).	Hexaiso-butène (%).	Polymères supérieurs (%).
Pile	16	36	16	10	20
Électrons accélérés	15	33	14	15	21

Par contre, les rendements radiochimiques G manifestent quelque différence : le tableau II rapporte les G obtenus sous trois rayonnements, en même temps que l'intensité dissipée par les sources correspondantes dont nous disposions.

TABLEAU II.

G radiochimique du diisobutylène sous divers rayonnements
(pour une dose de 0,16 Wh/g).

Source.	Intensité du rayonnement (W/g).	G radio-chimique.
^{60}Co	0,03	4,95
Pile	0,17	4,52
Électrons accélérés	0,84	4,75

On constate que le rayonnement de la pile est moins efficace sur la polymérisation, à dose administrée égale, que les deux autres rayonnements. En raison de l'imprécision inévitable de la dosimétrie dans un réacteur nucléaire, il n'est pas possible de tirer de ces essais une valeur sûre pour le G de polymérisation par les neutrons rapides, ce qui était théoriquement possible puisqu'on connaît la répartition des énergies dissipées dans le flux de la pile.

Cependant, et surtout si l'on tient compte du fait que la valeur énoncée plus haut pour la puissance totale dissipée est un minimum — car elle ne contient pas la perte d'énergie des neutrons épithermiques — il semble raisonnable d'estimer que le G de polymérisation des neutrons rapides ne peut être de beaucoup supérieur à celui des γ (et des électrons accélérés).

Nous nous attachons à une généralisation de cette observation qui est susceptible d'être précieuse dans l'étude des modérateurs organiques pour réacteurs nucléaires.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) E. DE GORSKI et G. DE GAUDEMARIS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 421.

(2) MM. Rossillon et Droulers nous ont aidé au cours de ce travail.

(Département de Radiochimie de l'Institut Français du Pétrole, Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Remarques sur les approximations de Hückel.* Note (*) de MM. **Odilon Chalvet** et **Sergio Bunel**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans le cadre particulier des approximations de Hückel ([1]) de la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, et en admettant les extensions du théorème de Koopmans ([2]) aux molécules, c'est-à-dire que l'énergie du dernier niveau occupé correspond à la première énergie d'ionisation I et l'énergie du premier niveau non occupé correspond à l'électro-affinité E_A ([3]), on peut écrire dans le cas des hydrocarbures purement conjugués et alternants, l'expression

$$(1) \qquad E_A + I = 2\alpha_c \quad \text{ou} \quad \frac{E_A + I}{2} = \alpha_c,$$

où α_c est l'intégrale coulombienne d'un atome de carbone.

N. S. Hush et J. A. Pople ([4]), dans le cadre de l'approximation de Pariser et Parr ([5]), ont montré que cette expression prend la forme

$$(2) \qquad E_A + I = \text{Cte}.$$

Comme F. A. Matsen ([6]) a publié une longue liste des potentiels d'ionisation et des électro-affinités des hydrocarbures, nous avons là un moyen de vérifier la constance de α_c et par là même le bien-fondé d'une des hypothèses de Hückel.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

	I α(eV.)	II.		I α(eV).
Naphtalène	5,36	0,200	Triphénylène	5,36
Anthracène	5,17	0,286	1.2-3.4-dibenzanthracène	5,23
Naphtacène	5,04	0,333	1.2-3.4-dibenzonaphtacène	5,08
Pentacène	4,97	0,363	1.2-3.4-dibenzopentacène	5,00
Phénanthrène	5,33	0,286	Pyrène	5,27
1.2-benzanthracène	5,20	0,333	1.2-benzopyrène	5,25
1.2-benzonaphtacène	5,06	0,363	3.4-benzopyrène	5,18
1.2-benzopentacène	4,97	0,385	3.4-8.9-dibenzopyrène	5,08

Colonne I : Valeur de α_c en électrons-volts.
Colonne II : Rapport du nombre de carbones tertiaires au nombre total de carbones de l'hydrocarbure.

Si l'on adopte pour α_c la valeur moyenne 5,18 eV, on peut voir que l'écart ne dépasse pas 5 %, ce qui justifie en première approximation la constance de α.

Toutefois, l'examen des valeurs de α_c dans la série des acènes montre que, en effet, α diminue légèrement au fur et à mesure que le rapport du nombre des carbones tertiaires au nombre total de carbones augmente. La même remarque peut être faite dans d'autres séries homogènes, telles

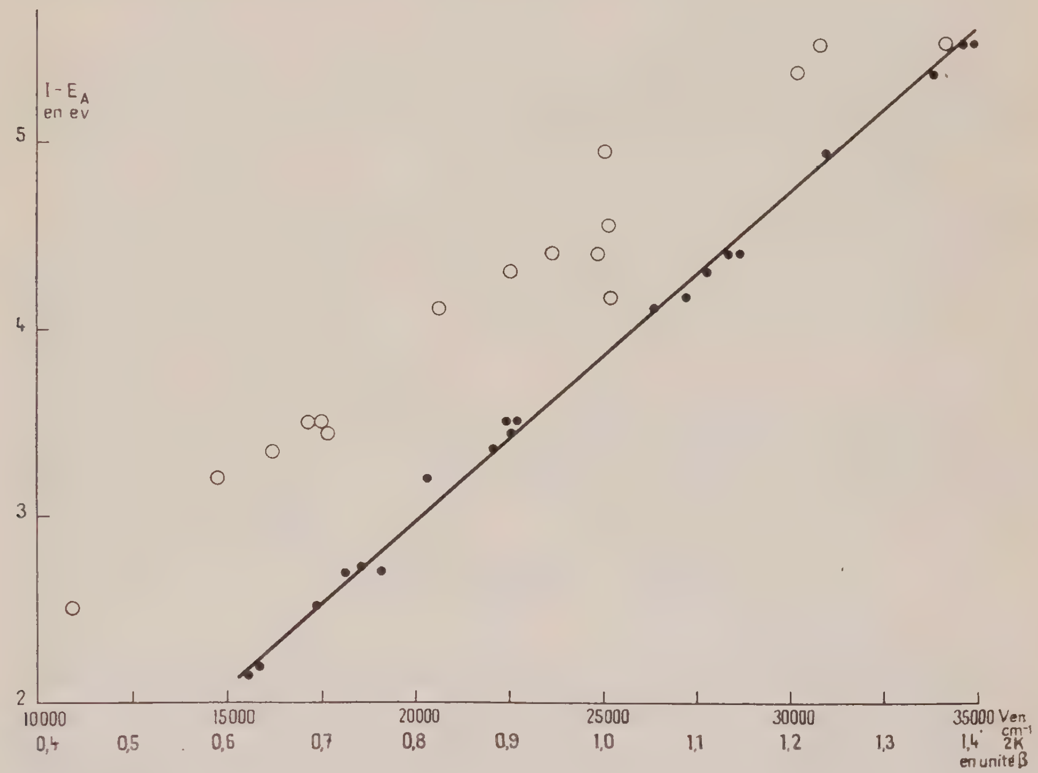
que phénanthrène, 1.2-benzanthracène, 1.2-benzonaphtacène, 1.2-benzopentacène.

2. Il est admis que le passage d'un électron du dernier niveau occupé au premier niveau non occupé est responsable du premier système de bandes intenses du spectre d'absorption électronique des hydrocarbures.

On a la relation

$$E_f - E_e = I - E_A, \tag{3}$$

où E_f et E_e représentent respectivement les énergies de l'état fondamental et du premier état excité.



○ Point ayant pour abscisse les énergies des bandes *p* en cm^{-1} (tirés de Bergmann, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 829).

● Points ayant pour abscisse les valeurs de $2k_n$ en unité β (tirés du *Dictionnaire des grandeurs théoriques descriptives des molécules*).

On doit donc s'attendre à une relation entre les énergies de la bande *p* et la différence entre le potentiel d'ionisation et l'électro-affinité des hydrocarbures.

L'égalité des valeurs absolues des coefficients de l'intégrale de résonance β du dernier niveau occupé et du premier non occupé conduit à attribuer à l'énergie de la bande *p* la valeur $2k_n\beta$. L'équation (3) peut être écrite

$$2k_n\beta = I - E_A, \tag{4}$$

La figure matérialise les relations (3) et (4).

On peut voir que si la relation entre les deux grandeurs expérimentales est très satisfaisante, il n'en est pas de même pour la relation entre grandeur théorique et expérimentale; la plus grande dispersion des points dans cette dernière relation laisse penser que β_c n'a pas la même valeur pour tous les hydrocarbures.

Ces remarques insistent une fois de plus sur le fait que si les approximations de Hückel sont justifiées quant à la constance des intégrales coulombiennes, il n'en est pas de même pour les intégrales de résonance.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) *Z. Phys.*, 70, 1931, p. 204; 76, 1932, p. 628.

(2) *Physica*, 1, 1933, p. 104.

(3) *Voir* à ce sujet : F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, 24, 1955, p. 602.

(4) *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 600.

(5) *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466.

(6) *Loc. cit.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *L'influence de l'environnement moléculaire sur la fréquence carbonyle. Une étude électronique.* Note de (*) M. **Savo Bratož** et Mme **Sylvette Besnaïnou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un travail précédent [1], le problème des petites variations de la fréquence carbonyle $\nu_{C=O}$ a été étudié à l'aide de l'analyse vibratoire. Il a été trouvé que, à l'exception des cyclanones, les petites variations $\Delta\nu_{C=O}$ reflètent partiellement ou complètement les variations de la constante de force $K_{\nu_{C=O}}$. Dans ce travail, le même problème a été repris à l'aide des théories électroniques.

Les molécules qui ont été traitées sont données dans le tableau I Le traitement théorique est basé sur l'hypothèse que les variations de la constante de force $K_{\nu_{C=O}}$ sont dues aux électrons π. La méthode de Pariser-Parr-Pople [2], [3], [4] a été adoptée, en conséquence, dans la forme que lui a donnée Sidman [5].

Le calcul contient deux parties. Tout d'abord, il faut calculer les fonctions d'onde approchées associées aux électrons π des molécules choisies. Ceci a été fait en utilisant, pour les paramètres $\beta_{C=O}$, $\beta_{C=C}$, β_{C-C} et les intégrales biélectroniques (pp/qq) les valeurs et formules de Sidman. Les paramètres

$$U_p = W_p - \sum_{q \neq p} (q|pp) - \sum_{r} (r|pp) \qquad (1)$$

[la notation est celle de Pariser et Parr [2]] ont été estimés en se servant, d'un côté des données de Sidman et en évaluant, d'un autre côté, les différences entre les intégrales de pénétration à l'aide des valeurs expérimentales du potentiel d'ionisation des radicaux $\dot{C}H_3$, $C_2H_5\dot{C}H_2$, $(CH_3)_2\dot{C}H$ et $(CH_2Cl)\dot{C}H_2$. Les itérations ont été effectuées sur la calculatrice électronique « Bull A. E. T. »; le programme, écrit par M. Salkoff, repose sur une méthode proposée par R. Lefebvre et C. M. Moser [6].

La seconde partie du travail consiste à calculer à partir des fonctions d'onde du champ auto-cohérent les constantes de force $K_{\nu_{C=O}}$. Ceci a été fait en dérivant, par rapport à $R_{C=O}$, l'expression que donne pour l'énergie moléculaire totale l'approximation de Pariser-Parr-Pople. Les dérivées des intégrales biélectroniques qui y interviennent ont été obtenues en dérivant les formules de Pariser et Parr. Les dérivées de l'énergie de cœur et des paramètres β_{ik} ont été calculées par une méthode qui ressemble beaucoup à la méthode utilisée dans le même but par Coulson et Longuet-Higgins [7]. Si l'on suppose que la liaison carbonyle dont on cherche la

constante de force est encadrée par les atomes 1 et 2, on trouve

$$K_{\nu_{C=O}} = K_{12} = \left\{ (1 - p_{12}) K_s + p_{12} K_d + \sum_t{}' Q_{1t} (11|tt)^{**} \right\}$$
$$+ \left\{ p^*_{12} [K_d (R_{12} - d) - K_s (R_{12} - s)] + \sum_t{}' Q^*_{1t} (11|tt)^* \right\}$$

avec

$$(2a) \quad \begin{cases} Q_{12} = 1 + p_{11} p_{22} - p_{11} Z_2 - p_{22} Z_1 + \frac{1}{2} p_{12} - \frac{1}{2} p^2_{12}, \\ Q_{1t} = Z_1 Z_t + p_{11} p_{tt} - p_{11} Z_t - p_{tt} Z_1 - \frac{1}{2} p^2_{1t} \\ \qquad (t \neq 2). \end{cases}$$

La notation est la suivante : p_{ik} sont les opérateurs charge-indice de liaison de Pople ([1]), K_d et K_s sont les constantes de force associées respectivement à une liaison double et une liaison simple, d et s sont les longueurs correspondantes. L'indice t parcourt tous les atomes de cœur chargés porteurs des charges Z_t; les étoiles indiquent les dérivations par rapport à $R_{C=O}$. Pour calculer p^*_{ik}, *voir* ([8]).

Les résultats obtenus en appliquant cette méthode sont donnés dans le tableau I. On y reproduit, à titre de comparaison, également les résul-

TABLEAU I.

Molécule.	$K_{\nu_{C=O}}$ (*) (théorie électronique).	$K_{\nu_{C=O}}$ (*) (analyse vibratoire).
Formaldéhyde	10,58	10,8 ([a])
Chloroacétaldéhyde	10,49	?
Acétaldéhyde	10,42	10,3-10,6
Glyoxale	10,33	?
Acétone	10,29	10,0-10,3
o-benzoquinone	10,15	10,0 ([b])
p-benzoquinone	10,11	9,8 ([b])

(*) Tout en 10^5 dyne.cm^{-1}.

([a]) S. Bratož et S. Besnaïnou, calcul inédit.

([b]) Estimation à partir des intervalles ([1]) des constantes de force pour les quinones ortho (9,7-10,1) et para (9,5-9,9), en général.

tats obtenus par l'analyse vibratoire des spectres infrarouges. L'accord entre les deux méthodes est satisfaisant. Les conclusions suivantes peuvent être tirées de ce travail. La diminution de la constante de force $K_{\nu_{C=O}}$ dans la série H_2CO, $HCH_2Cl\,CO$, HCH_3CO, $(CH_3)_2CO$ provient, essentiellement, de la variation dans le même sens du paramètre U_C associé à l'électronégativité effective de l'atome de carbone du groupe carbonyle [effet inductif ([9])]. Dans les séries $(CH_3)_2\,C{=}O$, *o*-benzoquinone, *p*-benzoquinone ou acétaldéhyde, glyoxale, la diminution de la constante de

force $K_{\nu_{C=O}}$ est due à la diminution de l'indice de liaison $p_{C=O}$; la conjugaison a pour effet d'abaisser la constante de force $K_{\nu_{C=O}}$ [effet mésomère (9)].

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) BRATOŽ et BESNAÏNOU, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 555.
(2) PARISER et PARR, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466.
(3) PARISER et PARR, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 767.
(4) POPLE, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
(5) SIDMAN, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 429.
(6) LEFEBVRE et MOSER, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 393.
(7) COULSON et LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 193, 1948, p. 456.
(8) BRATOŽ, *Calcul des fonctions d'onde moléculaire*, C. N. R. S., Paris, 1958, p. 287.
(9) BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen and Co, London, 1958, p. 390-400.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dicumulènes méso-dihydroanthracéniques.* Note (*) de Mme **Nicole Guichard Loudet**, MM. **Wladyslaw Chodkiewicz**, **Paul Cadiot** et **Antoine Willemart**, présentée par M. Marcel Delépine.

La synthèse de dicumulènes du type (I) est décrite, dans lesquels les deux systèmes de liaisons contiguës sont conjugués par l'intermédiaire d'un noyau dihydro-9.10 anthracénique. Les nombres de doubles liaisons n et n' de chacun de ces systèmes peuvent prendre indépendamment les valeurs 1, 2 et 3.

Les dicumulènes (I) où les deux systèmes de doubles liaisons contiguës sont conjugués par l'intermédiaire d'un noyau dihydroaromatique ont été peu étudiés. Quelques représentants de ce type de substances ont été récemment décrits [1], [2] pour $n = n' = 3$, le noyau central étant celui du dihydro-1.4 benzène, du dihydro-9.10 anthracène ou du dihydro-13.14 pentacène.

$$\begin{matrix}Ar \\ Ar'\end{matrix}\rangle(C=)_n\langle\bigcirc\rangle(=C)_{n'}\langle\begin{matrix}Ar'' \\ Ar'''\end{matrix} \qquad \text{I}$$

Nous reportons ici les premiers résultats d'une étude générale de la préparation des dicumulènes (I) en série dihydro-9.10 anthracénique pour lesquels n et n' peuvent varier de 1 à 3.

Nous avons fait la synthèse des composés (I) à partir des cumulènes quinones (II) dans lesquels $n = 1$ (anthrafuschone) ou 2 (diphényl-éthénylidène-anthrone) [3], [4], [5], [6] en utilisant des chemins réactionnels différents suivant la valeur $n' = 2$ ou 3 du système de doubles liaisons à créer.

1° $n' = 2$. — Les dicumulènes (VI) sont obtenus par déshydratation des alcools (IV) par chauffage dans un mélange acide acétique-acide sulfurique. Les alcools (IV) ont été préparés par condensation du bromure de diphényl-éthényl-magnésium sur (II).

2° $n' = 3$. — Les dicumulènes (VII) sont facilement obtenus par la méthode de réduction classique [7] des glycols acétyléniques (V *a*) ou de leurs dérivés (V *b*) et (V *c*) au moyen des sels stanneux en présence d'acides ou de chlorure d'acétyle. Les ols (V) peuvent être préparés, soit directement par réaction d'un pyrannyloxy-diaryl-propyne sur (II), soit en deux étapes, en effectuant d'abord l'éthynylation de (II); l'alcool (III *a*) ou son éther méthylique (III *b*) est ensuite condensé sur une cétone aromatique.

Nous avons constaté que le principe des synthèses précédentes ne peut pas être étendu au terme (II) dans lequel $n = 3$ [6], [8]; en effet, la réactivité à l'égard des réactifs nucléophiles du groupe carbonyle des cumulène-quinones (II) décroît très vite avec n et pratiquement devient nulle

pour $n = 3$. Dans ces conditions nous avons dû suivre un chemin réactionnel différent pour atteindre les dicumulènes (I) pour lesquels $n = n' = 3$. Une voie d'accès à ces composés a déjà été décrite ([1]), ([2]), utilisant la

dicondensation d'un diaryl-propynol sur une quinone et réduction ultérieure du tétrol (VIII) formé par les sels stanneux en milieu acide. Nous avons jugé préférable d'utiliser comme point de départ le diéthynyl-anthracène ([9]). La condensation de celui-ci avec les cétones aromatiques

fournit les glycols (IX) dont la réduction par les sels stanneux en présence de chlorure d'acétyle provoque la transformation du noyau anthracénique en dihydro correspondant pour mener au dicumulène (X).

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble du travail que nous avons effectué.

Dicumulènes.

N°	Ar.	Ar'.	n.	n'.	Rdt (%).	F (°C).	λ_{max} (mμ).
	C_6H_5—	C_6H_5—	1	2	58	201	243 254 274 347
	C_6H_5—	C_6H_5—	1	3	85	310	242 278 337 470
	p-BrC_6H_4—	C_6H_5—	1	3	77	300	244 277 335 478.5
(VII).....	C_6H_4—	C_6H_4	1	3	60	280	243.5 256 276.5 343 513
	$(C_6H_5)_2C{=}C_{14}H_8\langle$ (*a*)		1	3	66	> 400	241 265 343 523
(VI).....	C_6H_5—	C_6H_5—	2	2	85	405	245 286.5 302
	C_6H_5—	C_6H_5—	2	3	18	248	242 280 440 462
	C_6H_5—	C_6H_5—	3	3	100	545 (*b*)	253 300 348 358 433 550 590
	p-BrC_6H_4—	C_6H_5—	3	3	51	> 560	253 307 345 360 440 560 597 603
(X)......	*p*-$CH_3C_6H_4$—	C_6H_5—	3	3	75	540	253 302 343 360 438.5 557 590 598.5 606
	C_6H_4—C_6H_4		3	3	(*c*)	–	

(*a*) Radical dérivant de l'anthrafuschone.
(*b*) (²) F > 365°; λ_{max} 257,5, 293,5, 540,0 et 483,0 mμ.
(*c*) Trop instable pour être isolé; fait déjà constaté (¹).

(*) Séance du 16 mai 1960.

(¹) W. Ried et G. Dankert, *Angew. chem.*, 69, 1957, p. 614.
(²) W. Ried et G. Dankert, *Ber. chem. Ges.*, 92, 1959, p. 1223.
(³) R. Padova, *Ann. chim.*, 8, 1908, p. 388.
(⁴) W. T. Trubb et G. B. Kistiakowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 419.
(⁵) E. D. Bergmann et Y. Hirschberg, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 268.
(⁶) N. Guichard-Loudet, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.
(⁷) R. Kuhn et H. Krauch, *Ber. chem. Ges.*, 88, 1955, p. 309.
(⁸) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2383.
(⁹) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2061.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de synthèse des glucosides flavoniques.* Note (*) de MM. **Robert Téoule**, **Jean Chopin** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation thermique des benzyloxybenzoylacétates d'éthyle avec la phloroglucine permettant d'accéder dans certaines conditions aux dihydroxy-5.7 benzyloxy (*n'*) flavones, l'action sur ces dernières de l'acétobromoglucose, suivie d'une débenzylation et d'une désacétylation, conduit sans ambiguïté aux glucosides en 7 des polyhydroxy-5.7.*n'* flavones. Ont été préparés par cette méthode les glucosides en 7 de l'apigénine, de la diosmétine et de la lutéoline.

Grâce à la méthode de condensation thermique des polyphénols avec les esters β-cétoniques préconisée par Mentzer, Molho et Vercier [1] pour la synthèse des hydroxychromones, un grand nombre d'hydroxyflavones ont pu être ensuite préparées à partir des aroylacétates d'éthyle par Mentzer et ses collaborateurs [2].

Toutefois, la température élevée utilisée dans ces condensations nécessitait la protection des hydroxyles phénoliques des aroylacétates d'éthyle par méthylation ou par benzylation, mais dans ce dernier cas, le groupement protecteur était éliminé au cours du chauffage et le rendement très bas. Une amélioration importante a été apportée par l'un de nous [3] qui a constaté que la condensation thermique effectuée au sein du nitrobenzène au reflux fournissait des produits plus facilement purifiables et, surtout, respectait les groupements benzyles protecteurs permettant ainsi une nouvelle synthèse de la diosmétine [4].

(I) + (II) → (III)

(IIa) $R = -OCH_2C_6H_5$, — $R' = H$ (IIIa)

(IIb) $R = -OCH_3$, — $R' = -OCH_2C_6H^5$ (IIIb)

(IIc) $R = R' = -OCH_2C_6H_5$ — (IIIc)

(IV)

(IVa) $R = -OCH_2C_6H_5$, $R' = H$, $R'' = (CH_3CO)_4C_6H_5O_5-$

(IVb) $R = -OCH_3$, $R' = -OCH_2C_6H_5$, $R'' =$ »

(IVc) $R = R' = -OCH_2C_6H_5$, $R'' =$ »

(Va) $R = -OH$, $R' = H$, $R'' = (CH_3CO)_4C_6H_5O_5-$

(Vb) $R = -OCH_3$, $R' = -OH$, $R'' =$ »

(Vc) $R = R' = -OH$, $R'' =$ »

(VIa) $R = -OH$, $R' = H$

(VIb) $R = -OCH_3$, $R' = -OH$, $R'' = C_6H_{10}O_5-$

(VIc) $R = R' = -OH$

Nous avons alors songé à utiliser la conservation des groupements benzyles protecteurs pour une synthèse des glucosides en 7 des flavones comportant des hydroxyles phénoliques libres sur le groupement phényle en position 2. Ces glucosides se rencontrent fréquemment à l'état naturel, mais quelques-uns seulement ont pu jusqu'à présent être réalisés par synthèse ([5]), faute d'une voie commode d'accès.

Nous avions déjà décrit la préparation de la benzyl-3'-diosmétine (III*b*) par condensation thermique dans le nitrobenzène de la phloroglucine (I) avec le méthoxy-4' benzyloxy-3' benzoylacétate d'éthyle (II*b*) ([4]).

Par la même méthode, et aussi par simple chauffage sous vide vers 170° ([6]), nous avons préparé la benzyl-4'-apigénine (III*a*), F 312°, λ_{max} 270 et 238 mμ ([2]) à partir du benzyloxy-4'-benzoylacétate d'éthyle (II*a*) et la dibenzyl-3'.4'lutéoline (III*c*), F 200°, λ_{max} 245, 269 et 340 mμ à partir du dibenzyloxy-3'.4' benzoylacétate d'éthyle (II*c*).

La réactivité de l'hydroxyle en 5 étant considérablement abaissée par chélation avec l'oxygène cétonique en 4, la condensation des flavones benzylées (III) avec l'acétobromoglucose en présence de potasse hydroacétonique conduit uniquement aux tétracétylglucosides en 7 correspondants (IV) :

Tétracétylglucosido-7 benzyl-4' apigénine (IV*a*), F 184°, [α]-47° ([7]), λ_{max} 268 et 330 mμ; *tétracétylglucosido-7 benzyl-3' diosmétine* (IV*b*), F 145°, $[\alpha]_j$-41°, λ_{max} 252, 267 et 344 mμ; *tétracétylglucosido-7 dibenzyl-3'.4' lutéoline* (IV*c*), F 154°, λ_{max} 251, 267 et 342 mμ.

Après débenzylation par hydrogénolyse dans le diméthylformamide en présence de charbon palladié, on obtient les tétracétylglucosides des hydroxyflavones (V), dont la saponification par la potasse alcoolique donne les β-D-glucosides en 7 des hydroxyflavones (VI) :

β-D-*glucosido-7 apigénine* (VI*a*), F 229-232°, $[\alpha]_j$-64°, λ_{max} 268 et 334 mμ; identique à un échantillon de cosmosiine obtenu par hydrolyse partielle d'apiine extraite du persil.

β-D-*glucosido-7' diosmétine* (VI*b*), F 249-253°, $[\alpha]_j$-57°, λ_{max} 254 et 345 mμ.

β-D-*glucosido-7 lutéoline* (VI*c*), F 256-258°, λ_{max} 256 et 352 mμ avec inflexion à 265 mμ, identique à un échantillon de glucoside naturel dû au Professeur Hattori (Tokyo).

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1488.

(2) *Voir* bibliographie de la référence (1).

(3) R. Teoule, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 423.

(4) R. Teoule, J. Chopin et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 854.

(5) G. Zemplen et R. Bognar, *Ber.*, 76, 1943, p. 452; S. Hattori et T. Matsuda, *Chem. Abstr.*, 47, 1953, p. 825.

(6) R. Teoule, H. Pacheco et J. Chopin, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(7) Les spectres ultraviolets ont été déterminés dans l'alcool, les pouvoirs rotatoires dans la pyridine.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté des Sciences, Lyon.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Polarographie des halogéno et cyanopyridines.* Note (*) de M. **Étienne Laviron**, présentée par M. Marcel Delépine.

Interprétation des courbes $E_{1/2} = f(\text{pH})$ obtenues pour les bromo et chloropyridines, dans l'hypothèse d'une recombinaison base-proton très rapide. Polarographie et étude de l'hydrolyse alcaline des cyanopyridines.

Dans le cadre d'une étude polarographique des dérivés monosubstitués de la pyridine ([1]), ([2]), nous avons examiné le comportement des bromo, chloro et cyanopyridines. Les mesures ont été faites en milieu tamponné en solutions aqueuses ou hydroalcooliques.

Bromo et chloropyridines. — Seuls les trois dérivés bromés et la chloro-4 pyridine donnent une vague dans le domaine des potentiels accessibles. En milieu acide, la réduction correspond à 2 F, et le potentiel de demi-vague est indépendant du pH, en accord avec le mécanisme généralement admis pour les dérivés halogénés ([3]). A des pH plus élevés il apparaît deux anomalies : *a.* à partir du pK_a de la pyridine considérée, $E_{1/2}$ croît linéairement (*graph.* 1) *b.* au-delà de pH 8, la vague polarographique diminue rapidement et disparaît totalement vers pH 10. La méthylation de l'azote hétérocyclique provoque la disparition des anomalies précédentes, et l'on retrouve les caractéristiques habituelles des dérivés halogénés : invariance de $E_{1/2}$ et constance de la hauteur de vague. Ce résultat montre que l'halogène n'est réductible que dans le cas où l'azote hétérocyclique porte une charge positive. La vague obtenue pour les pH supérieurs à pK_a est donc une vague cinétique de recombinaison base-proton; sa persistance jusqu'à des pH de l'ordre de 10 pour des pK_a de 4 au maximum, montre que la recombinaison est extrêmement rapide ([4]). Dans ces conditions, les équations de la diffusion pour ce problème peuvent se ramener au système (diffusion linéaire semi-infinie; processus totalement irréversible) ([5]);

$$\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x, t)}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x, t)}{\partial x^2},$$

avec les conditions initiales et aux limites :

$$C_0(x, 0) = C^0, \qquad C_R(x, 0) = 0;$$

$$D_0 \left[\frac{\partial C_0}{\partial x}\right]_{x=0} = k_{fh} \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} C_0(0, t),$$

$$D_0 \left[\frac{\partial C_0}{\partial x}\right]_{x=0} + D_R \left[\frac{\partial C_R}{\partial x}\right]_{x=0} = 0.$$

La résolution de ce système permet d'obtenir pour $E_{1/2}$ l'expression

$$E_{\frac{1}{2}} = E'_{\frac{1}{2}} \quad \frac{2,3\,RT}{\alpha n_\alpha F} \log \frac{K_a + [H^+]}{[H^+]}$$

déjà signalée par Saito (⁶). La courbe représentative admet une asymptote oblique de pente αn, et une asymptote horizontale $E_{1/2} = E'_{1/2}$. Leur point de rencontre a pour abscisse pK_a. Les valeurs ainsi déterminées pour pK_a sont en bon accord avec les valeurs fournies par d'autres méthodes (tableau I).

TABLEAU I.

Nature et position du substituant.	Br-2.	Br-3.	Br-4.	Cl-4.
pK_a	0.9	2.8	4	3,9
pK_a (7)	0.90	2.84	–	–

Cyanopyridines. — Les cyano-2 et cyano-4 pyridines se réduisent avec intervention de 4F en milieu acide, avec réduction probable du nitrile en amine. La hauteur de vague diminue à partir de pH 5 et en milieu alcalin

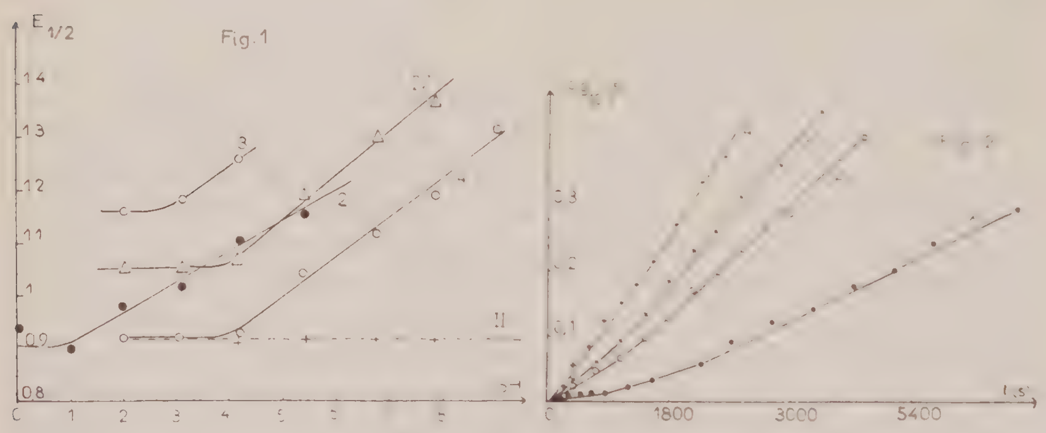


Fig. 1. — Courbes $E_{1/2} = f$ (pH) pour les dérivés halogénés de la pyridine-2.3.4 bromo-2.3.4 pyridines. IV, chloro-4 pyridine; II, iodure de méthyl-1 chloro-2 pyridine.

Fig. 2. — Courbes $\log (i_0/i) = f(t)$ pour la cyano-2 pyridine.
1, NaOH N; 2, NaOH 1,66 N; 3, NaOH 2 N; 4, NaOH 2,5 N.

elle ne correspond plus qu'à 2 F. Pour $2 < pH < 8$, la relation $E_{1/2} = f$(pH) est sensiblement linéaire et la pente de la droite est de 0,05 V/unité pH. Pour la cyano-3 pyridine, on observe jusqu'à pH 9 une vague à 1 F. Ce résultat et l'ordre anormal des $E_{1/2}$ ($4 < 3 < 2$ en valeur absolue) (⁴), conduit à admettre un mécanisme de réduction différent pour le composé 3.

Cinétique de l'hydrolyse alcaline des cyanopyridines. — La vague des cyanopyridines disparaît rapidement en milieu alcalin et nous avons utilisé ce résultat pour suivre la cinétique de l'hydrolyse du nitrile à un pH donné.

Dans le cas de la cyano-4 pyridine, la relation $\log i_0/i = f(t)$ (i_0 et i, courant aux temps 0 et t) est linéaire (réaction du premier ordre). Pour l'isomère 2, au contraire, la variation est anormale (*graph.* 2). Cette anomalie s'explique aisément si l'on admet que l'hydrolyse se fait en deux stades : transfor-

mation en amide, puis en acide. Or, l'amide donne une vague de réduction qui n'est pas séparable de celle du dérivé cyané. *i* est alors proportionnel à chaque instant à la somme des concentrations amide + nitrile. La théorie des réactions successives et l'étude dans les mêmes conditions de l'hydrolyse de l'amide permettent de calculer les constantes de vitesse. Dans le cas du dérivé 4, on retrouve le même phénomène, mais la vitesse du second stade est beaucoup plus lente et conditionne la vitesse totale apparente de l'hydrolyse.

On obtient pour les constantes de vitesse, les valeurs suivantes (en $s^{-1}[M/l]^{-1}.10^{3}$) : picolinamide, 0,12; cyano-2 pyridine, 0,70; isonicotinamide, 0,53.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) J. Tirouflet et E. Laviron, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 217; 247, 1958, p. 397.

(2) E. Laviron et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 826.

(3) M. von Stackelberg et W. Stracke, *Z. Elektr. und Physik. Chem.*, 53, 1949, p. 118.

(4) J. Koutecky et R. Bridcka, *Coll. Trav. chim. de Tchécoslovaquie*, 12, 1947, p. 337.

(5) P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Int. Publ., New York, 1954.

(6) E. Saito, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 404.

(7) H. C. Brown et D. H. Mc Daniel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3752.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dimérisation de l'oxyde de mésityle en phase homogène ou hétérogène : structure des isoxylitones.* Note de MM. **Joseph Wiemann**, **Bernard Furth** et **Gilbert Dana**, présentée par M. Marcel Delépine.

La chromatographie en phase vapeur a montré la formation prépondérante de deux isoxylitones; l'hydrogénation permet de leur attribuer le même squelette carboné.

Les isoxylitones $C_{12}H_{18}O$ sont formées par condensation en phase homogène ou hétérogène de deux molécules d'oxyde de mésityle ([1], [2]).

Nous avons fait une étude comparative des produits obtenus dans des condensations utilisant des catalyseurs variés : magnésie, baryte ([3]), échangeurs d'anions ([4]), tertioamylate de sodium ([1]), lithium ([5]).

Alors que la plupart des méthodes de séparation se révèlent inefficaces, la chromatographie en phase vapeur appliquée aux mélanges obtenus dans ces condensations, nous a permis d'aboutir aux conclusions ci-dessous.

Contrairement à ce qu'on pensait, la nature du catalyseur semble avoir peu d'influence sur la répartition des principaux isomères : il n'y a jamais de spécificité, et nous obtenons des mélanges de mêmes produits, avec des surfaces de pics comparables dans tous les cas; les rendements de la condensation en produits distillant de 80 à 140° sous 12 mm Hg sont au contraire sensibles à la nature du catalyseur : Mg O (18 %), Dowex ou Allassion (25 %), BaO (35 %), tertioamylate de sodium (65 %), Li (90 %).

Le cas du lithium est un cas particulier, nous avons obtenu notamment, en accord avec Braude ([5]), l'acétyl-1 tétraméthyl-2.2.4.6 cyclohexène-4 ol-6 (IV) $C_{12}H_{20}O_2$ solide. F 73°. Masse moléculaire (camphre) : 198, ultraviolet : λ_{max} 255 mμ ($\varepsilon = 40$); 290 ($\varepsilon = 30$ dans C_2H_5OH).

Me Me, CO CH$_3$, Me, Me
(I)

Me, Me Me, Me, Me, O
(II)

Me Me, CO CH$_3$, Me, CH$_2$
(III)

Me Me, CO CH$_3$, OH, Me, Me
(IV)

Mais l'on peut obtenir ce β-cétol dans d'autres conditions, puisque lors d'une condensation assez douce ([6]) en employant la magnésie comme

catalyseur en solution benzénique, nous avons trouvé, dans une fraction passant entre 100 et 115° sous 12 mm, un corps cristallisé que nous avons identifié à celui de Braude. Nous avons pu montrer par chromatographie gazeuse la présence de ce corps dans tous les modes de condensation, sauf avec le *t*-amylate de sodium.

Nous avons procédé à divers essais de déshydratation de ce cétol :

— par l'iode, en accord avec Braude, ou par l'acide paratoluène sulfonique, nous avons obtenu l'isoxylitone (III) : l'acétyl-1 méthylène-6 triméthyl-2.2.4 cyclohexène-4, $É_{12}$ 102°; n_D^{20} 1,495, ultraviolet λ_{max}^{EtOH} 236 mμ ($\varepsilon = 9\,000$); par addition d'une goutte de potasse dans la solution alcoolique, l'isoxylitone (III) s'isomérise en (I) (apparition d'un maximum d'absorption à 296 mμ dû au chromophore diénone);

— le β-cétol cristallisé, traité par la baryte pendant 18 h, en milieu toluénique bouillant fournit un mélange d'isoxylitones dont les spectres infrarouge, ultraviolet, et l'analyse chromatographique devraient être attribués à un mélange d'isoxylitones (I) et (II).

Dans les autres cas, on obtient des isoxylitones dont deux se sont vu attribuer les formules (I) et (II) et les constantes :

I. $É_{12}$ 122-124°; n_D^{24} 1,520; d_4^{24} 0,958, semicarbazone F 155-156°. Nous avons fait une dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{22}O_4N_4$, à partir de la semicarbazone : F 156°;

II. $É_{12}$ 120-122°; $n_D^{22,5}$ 1,5221; $d_4^{22,5}$ 0,942, semicarbazone F 180°; la dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{22}O_4N_4$ obtenue à partir de la semicarbazone donne F 179°.

En hydrogénant sur du charbon palladié un mélange de ces isoxylitones préparé à l'aide de la baryte, nous obtenons une cétone déjà décrite par J. M. Conia [1] et qui donne à la chromatographie gazeuse un pic important (80 % environ) encadré de trois autres petits pics : $É_{15}$ 107-108°; n_D^{22} 1,458; d_4^{22} 0,884; R. M. calculée : 56,60; R. M. mesurée : 56,20, semicarbazone : F 167°, $C_{13}H_{25}N_3O$ C 65,17; H 10,37; N 17,62 pour C 65,23; H 10,53; N 17,56).

La cétone (III) hydrogénée conduit à un mélange différent de trois stéréoisomères dont deux coïncident par analyse chromatographique à deux des petits pics du diagramme précédent. Ces produits d'hydrogénation sont actuellement à l'étude.

Dans tous les cas (isoxylitones, β-cétol et produits hydrogénés), la formation de bromoforme par l'hypobromite de sodium montre que ces molécules sont acétylées.

De cette étude il résulte que l'oxyde de mésityle se condense pour donner surtout deux isoxylitones ayant le même squelette carboné que le cétol (IV). Ces cétones sont surtout caractérisées par leur absorption

dans l'ultraviolet ([2]) et leurs dérivés cristallisés. λ_{max} calculé selon Fieser et Fieser : bande énone 249 mμ; bande diénone 303 mμ; on trouve λ_{max}^{EtOH} :

Δ Δ 10 9 8 O 11

(Cétone Ia)

semicarbazone, F 156°
dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 156°

235 mμ (4 000) = −14
291 (13 000) = −12
300 (28 000)
406 (24 000)

Δ Δ O

(Cétone Ib)

semicarbazone, F 180°
dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 179°

235 mμ (11 000) = −14
297 (23 000) = − 6
301 (26 000)
405 (25 000)

Ces résultats dans l'ultraviolet pourraient conduire à proposer deux formes planes (I a) et (I b); mais l'examen des modèles moléculaires montre que le groupement acétyl peut prendre deux positions, son méthyle-8 étant du même côté par rapport au cycle que l'un des gem diméthyle (9 par exemple), quasi axial ou de l'autre côté. Le passage à l'une à l'autre de ces formes est empêché par la présence des deux méthyles, 10-quasi équatorial, et 11, formant butoirs; on peut alors attribuer ces deux structures aux deux isoxylitones signalées. Dans l'une et l'autre forme le chromophore diénone peut difficilement être tout à fait plan, surtout semblerait-il, en position s'cis. Une étude spectrale devrait nous permettre de choisir entre la forme plane ([8]) ou tordue ([9]).

Dans les condensations par la magnésie, la baryte et les échangeurs d'anions, à côté des deux isoxylitones principales, nous sommes en présence de deux autres produits en quantité assez importante, dont nous étudions la structure. Nous sommes ainsi bien d'accord avec les conclusions de J. M. Conia et Y. R. Naves sur les modifications à apporter à la formule (II) ([7]).

(1) J. M. Conia, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1545.
(2) J. Wiemann, Mme Sa-Le Thi-Thuan et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 908.
(3) J. Wiemann et Mme Sa-Le Thi-Thuan, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 696.
(4) J. Wiemann et Mme Sa-Le Thi-Thuan, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 697.
(5) E. A. Braude, B. F. Cotton, G. Lowe et E. S. Waight, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4054.
(6) G. Dana, *Diplôme d'Études supérieures*, novembre 1959, Paris.
(7) J. M. Conia et Y. R. Naves, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 356.
(8) R. Mecke et K. Noak, *Ber. Chem.*, 93, 1960, p. 210.
(9) E. A. Braude et E. S. Waight, *Progress in Stereochemistry*, Klyne, 1955, p. 126-176.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Préparation à basse température d'hématite alumineuse.* Note (*) de Mlle **Simonne Caillère**, MM. **Lucien Gatineau** et **Stéphane Hénin**, présentée par M. Jean Wyart.

Lorsque le minéralogiste veut interpréter les résultats de l'analyse chimique d'une roche, il répartit les éléments entre les différentes espèces minérales reconnues. Or il arrive, dans un certain nombre de cas, et en particulier au cours de l'étude des minerais de fer sédimentaires, qu'on ne sache où placer l'alumine. Cette observation conduit à supposer que cet élément entre comme constituant de minéraux généralement considérés comme non alumineux : tel est le cas des oxydes de fer.

Toutefois, M. G. Chaudron et ses collaborateurs ([1]) ont montré qu'en précipitant à froid des hydroxydes de fer et d'aluminium on pouvait par recuit obtenir des oxydes de la forme $(Fe_{2-x}Al_x)O_3$.

Nous nous sommes proposés de préparer ces mêmes oxydes à basse température de manière à vérifier qu'ils peuvent se former dans des dépôts sédimentaires.

Dans ce but nous avons précipité à froid, par la soude, des hydroxydes de fer et d'aluminium à partir de solutions mixtes de chlorure ferrique et de nitrate d'aluminium de concentrations variables. Les précipités sont recueillis sur filtre, lavés rapidement, séparés en deux fractions dont l'une est séchée immédiatement tandis que l'autre est recouverte d'eau distillée et abandonnée dans une étuve à 80° pendant 8 à 10 jours. Après ce traitement, les substances sont recueillies et séchées à 105°.

On a pu préparer ainsi une série de produits cristallisés dont la teneur moléculaire en alumine varie de 0 à 11 %.

La quantité d'alumine contenue dans le précipité croît avec la concentration des solutions initiales, mais pas d'une manière linéaire. Si l'on augmente la teneur en alumine, on finit par obtenir des substances qui même après vieillissement, restent à l'état amorphe ou fournissent des mélanges d'hydroxydes. Notons par ailleurs que tous les produits non vieillis sont amorphes.

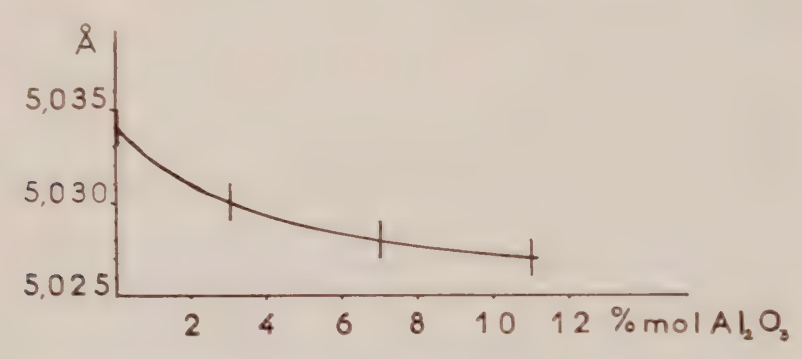
Le problème est de savoir si nous nous trouvons en présence de mélanges ou d'un oxyde mixte. On peut imaginer en effet l'existence des mélanges oxyde de fer-oxyde d'aluminium, oxydes et hydroxydes des mêmes éléments cristallisés ou non.

Les différentes tentatives effectuées pour dissoudre différentiellement l'un ou l'autre constituant n'ont pas abouti à des résultats concluants.

Un examen sommaire à l'aide des rayons X montre que les produits donnent un diagramme identique à celui de l'hématite. Toutefois étant donnée la quantité d'alumine relativement faible qu'ils contiennent, il est nécessaire d'effectuer une étude beaucoup plus fine de ces oxydes.

Tout d'abord il a été impossible de mettre en évidence des raies attribuables à un constituant autre que l'hématite.

La mesure des distances inter-réticulaires ne permet pas de déceler une variation significative de la période c. Par contre on constate une corrélation nette entre les valeurs de a et la teneur en alumine. Ce paramètre varie en effet de 5,034 Å ± 0,001 pour le produit pur à 5,027 Å ± 0,001 pour les oxydes à 11 % de Al_2O_3. On notera également que la diminution de a semble tendre vers une limite, ainsi que le montre le graphique ci-joint.



Nous donnons ci-dessous les paramètres de l'hématite et du corindon :

Hématite.	Corindon.
$a = 5,0345$ Å	$a = 4,758$ Å [2]
$c = 13,749$ Å	$c = 12,991$ Å [3]

Ces valeurs sont sensiblement différentes et si l'on admet qu'il s'agit d'un oxyde mixte et que les constituants agissent proportionnellement à leur présence, on pouvait s'attendre à ce que 10 % de Al_2O_3 modifient environ quatre fois plus les paramètres qu'ils ne le sont en réalité.

Nous avons chauffé pendant 2 h les produits mixtes à 1 120°. Malgré ce traitement, les raies de l'alumine ne sont pas apparues, alors qu'un mélange ne contenant que 6 % de Al_2O_3 préparé à sec montre clairement la présence des deux oxydes : hématite et corindon. Ce résultat prouve donc que l'alumine trouvée à l'analyse n'est présente ni sous la forme amorphe, ni à l'état d'hydroxyde.

Le seul test qui confirme la présence d'aluminium dans l'hématite est fourni par le comportement dilatométrique. La température correspondant à la contraction de l'échantillon croissant avec la teneur en cet élément.

Nous sommes donc conduits à admettre que l'alumine est dissimulée dans le réseau de l'hématite. La faible variation des paramètres cristallins peut être attribuée, soit à la présence d'une petite quantité d'hydroxyles, la thermobalance mettant en évidence des pertes de poids progressives variant de 2 à 4 % entre 0 et 1 000°, soit à la rigidité de la charpente d'oxygène.

En définitive, il peut se former à basse température des oxydes mixtes de la forme $(Fe_{2-x}Al_x)O_3$ avec des valeurs maximales de x paraissant de l'ordre de 0,25. Les auteurs cités (1) avaient observé un seuil analogue.

Ce fait explique donc les difficultés rencontrées dans l'interprétation minéralogique de certaines roches sédimentaires puisqu'il peut se former à basse température des minéraux réputés ferrifères dans lesquels l'alumine se trouve dissimulée.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) H. Forestier et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1264; E. Pouillard, *Ann. Chim.*, 12e série, 5, 1950, p. 164-189.

(2) J. D. Bernal, D. R. Dasgupta et A. L. Mac Kay, *Clay Minerals Bulletin*, 21, 1959, p. 15-30.

(3) H. E. Swanson et P. K. Fuyat, *Nat. Bul. Standards reports*, 1953.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Interprétation structurale des formes mériédres de l'hexaméthylènetétramine et de l'iodure cuivreux.* Note (*) de MM. **Robert Cadoret** et **Jean-Claude Monier**, présentée par M. Jean Wyart.

L'hexaméthylènetétramine qui a une faible énergie de réseau présente les deux formes mériédres complémentaires {211} également développées. L'iodure cuivreux présente un tétraèdre dont les faces correspondent aux plans structuraux iode.

Dans plusieurs publications, Kern et Monier [1], [2] ont proposé pour les formes mériédres des cristaux non centrosymétriques une interprétation théorique qu'ils ont vérifiée expérimentalement sur une dizaine de composés. L'étude sur l'hexaméthylènetétramine et l'iodure cuivreux dont nous donnons ici les résultats a eu pour but de traiter de nouveaux exemples caractéristiques.

1. L'hexaméthylènetétramine cristallise dans l'hémiédrie tétraédrique du système cubique, groupe spatial I43 *m* selon Andresen [3]. Hartman et Perdok [4] ont déterminé les formes {110} et {100} comme formes F, les formes {211} comme formes S et les formes {111} comme formes K. Stranski [5] et Honigmann [6] ont obtenu comme formes d'équilibres {110}, {100} et {211}, les formes {100} et {211} apparaissant lorsqu'ils soumettent à des oscillations de température des cristaux qui présentent la forme de croissance {110}. Ces deux derniers auteurs n'ont pas indiqué si les deux formes mériédres {211} présentaient ou non un développement différent, bien qu'une de leurs photographies semble suggérer la deuxième hypothèse. C'est pour préciser ce point important que nous avons repris leurs expériences.

Un tube de verre contenant quelques grammes d'hexaméthylènetétramine pulvérisé et desséché a été scellé sous un vide de 10^{-3} mm Hg. Ce tube fut ensuite placé dans un four à 80° C; une partie de sa paroi était maintenue à 70° C jusqu'à apparition des germes puis à 78° C pour obtenir la croissance de cristaux d'urotropine séparés, ces cristaux présentaient la forme {110}. Enfin sans changer la température du four, la zone où se trouvaient les cristaux obtenus par sublimation a été soumise à des oscillations de température dans un domaine compris entre 79 et 81° C environ.

Après avoir subi ces variations de température les cristaux présentaient les formes d'équilibres suivantes : {110}, {100} et les deux formes {211} également développées. La plus petite dimension des faces {211} est de l'ordre de 2/100e de millimètre. Les notations furent déterminées par des mesures goniométriques.

2. L'iodure cuivreux cristallise dans l'hémiédrie tétraédrique du système cubique, son groupe spatial est F$\bar{4}$3 *m*. Les deux formes {111} sont des

formes F. Les cristaux furent obtenus par refroidissement d'une solution d'iodure cuivreux dans l'acide iodhydrique, ils présentent tous un seul tétraèdre dont les dimensions d'arêtes sont d'environ 1/10e de millimètre.

Nous avons établi la relation entre faciès et structure en utilisant la dispersion anomale des rayons X. Le rayonnement utilisé a été Cu Kα, et les termes correctifs de dispersion pour le cuivre et l'iode ont été empruntés à la table de Dauben et Templeton ([7]). Les coordonnées numériques employées ont été (0, 0, 0) pour Cu et (1/4, 1/4, 1/4) pour I. Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant.

hkl.	$\frac{F^2 hkl}{F^2 hk\bar{l}}$ calculés.	$\frac{\text{I forme inverse (*)}}{\text{I forme directe}}$
311	0,79	< 1
331	1,28	> 1

(*) Nous appelons forme directe celle qui, si elle apparaissait, correspondrait au tétraèdre observé.

Par suite du faciès tétraédrique des cristaux, l'absorption a dans le cas de la réflexion (331) une valeur supérieure à celle qui se produit pour la réflexion $(33\bar{1})$, et dans le cas de la réflexion (311) une valeur inférieure à celle qui se produit pour la réflexion $(31\bar{1})$. Sur les clichés ceci se manifeste par une différence d'intensité entre (331) et $(33\bar{1})$ plus faible que celle calculée, entre (311) et $(31\bar{1})$ plus forte que celle calculée.

Les déterminations ont été faites sur quatre cristaux, elles nous ont permis d'identifier le tétraèdre qui est $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$. Les considérations énergétiques déjà faites ([1]), ([2]) sur des espèces de même type de structure indiquent que les faces du tétraèdre $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ sont limitées par des plans structuraux iode, tandis que les faces du tétraèdre {111}, qui ne se manifeste pas, seraient limitées à des plans structuraux cuivre. En appliquant les résultats obtenus par Hartman ([8]) sur la blende dont la structure est la même que celle de l'iodure cuivreux, on obtient pour la couche atomique superficielle des faces du tétraèdre $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ un plan structural iode contenant en moyenne 7/8e des atomes et un plan structural cuivre contenant en moyenne 1/8e des atomes, alors que pour {111} c'est l'inverse qui se produirait.

Ces deux exemples vérifient deux points de la théorie qualitative proposée par Kern et Monier ([1]), ([2]), à savoir :

a. Lorsque l'énergie de réseau d'un cristal mérièdre non centrosymétrique est faible les formes mérièdres complémentaires ont même développement. L'hexaméthylènetétramine qui a une structure moléculaire et une faible énergie de réseau (chaleur de vaporisation, 18,5 kcal/mole) présente les deux formes {211} également développées.

b. Lorsque la structure comporte des ions de polarisabilité différente, des deux formes mérièdres complémentaires la plus développée est celle

dont les faces contiennent l'élément le plus polarisable. Le tétraèdre qui se manifeste sur les cristaux d'iodure cuivreux correspond à celui dont les faces renferment la plus grande proportion d'ions iode ($\alpha = 7{,}60 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^3$, tandis que les ions cuivre ont une polarisabilité environ dix fois plus faible).

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2388 et 2430; 241, 1955, p. 69.

(2) *Bull. Soc. Franç. Min.*, 78, 1955, p. 385; 79, 1956, p. 129 et 495.

(3) ARNE F. ANDRESEN, *Acta Crystallogr.*, 10, 1957, p. 107.

(4) P. HARTMAN et W. G. PERDOK, *Acta Crystallogr.*, 8, 1955, p. 49.

(5) I. N. STRANSKI, *Discussions of the Faraday Society*, 5, 1949, p. 13.

(6) B. HONIGMANN, *Fortschr. Physik. Chem.*, 4, 1958, p. 1.

(7) C. H. DAUBEN et D. H. TEMPLETON, *Acta Crystallogr.*, 8, 1955, p. 841.

(8) P. HARTMAN, *Bull. Soc. franç. Min.*, 82, 1959, p. 158.

GÉOLOGIE. — *Précisions sur le Trias du bassin de Paris.*
Note (*) de M. **Jean Ricour**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans une Note récente ([1]), M. Pierre Maubeuge a présenté un schéma de la constitution géologique profonde du bassin de Paris. Il y affirme qu' « aucun argument sérieux » n'existe pour modifier des contours paléogéographiques établis par lui à la fin de 1958. De tels arguments existent pourtant, et certains d'entre eux ont déjà fait l'objet de Notes préliminaires ([2]). N'ayant étudié que « la presque totalité des forages », il est normal que l'information de cet auteur soit incomplète. Elle l'est d'autant plus que ce sont les forages occidentaux et méridionaux qui ont échappé à ses investigations et que ce sont ces Ouvrages qui, précisément, sont les plus importants (contrairement à ce qu'affirme M. Maubeuge) pour toute synthèse paléogéographique puisqu'ils sont les plus éloignés des affleurements lorrains du Trias.

Le fait le plus intéressant est la présence de faciès assimilables au Keuper supérieur dans les forages de Courgivaux, Montmirail, Château-Landon, Courgent, Rosny-sur-Seine, Saint-Illiers, Banthelu, Crouy-sur-Ourcq, Latilly, etc. sous des niveaux identifiés comme rhétiens, par leur faune, ou attribuables à l'Infralias par leur faciès. Bien qu'imparfaits, ces critères de détermination sont les mêmes que ceux dont nous disposons dans la région classique de Lorraine. La limite d'extension proposée par M. Maubeuge se trouve de ce fait reportée de plus de 150 km vers l'Ouest, ce qui n'est pas négligeable. La découverte récente de *Semionotus* sp. signalée par MM. Pareyn et Larsonneur ([3]) dans le bassin de Carentan augmente encore cette distance et prouve que mon hypothèse était restée très prudente.

Quant aux limites d'autres étages, il n'est pas étonnant que des divergences existent entre celles que propose cet auteur et les miennes puisque nous ne parlons pas des mêmes faits : de mon côté, j'ai bien précisé que « ce sont les limites ouest des faciès typiques de Lorraine » que je me suis contenté de définir; M. Maubeuge, par contre, a tracé les « limites ([4]) hypothétiques d'extension occidentale » des divers niveaux sans justifier son point de vue par des arguments paléontologiques ou de faciès.

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) P. L. Maubeuge, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 878.

([2]) J. Ricour, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1959, p. 3-12.

([3]) C. Pareyn et C. Larsonneur, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2397.

([4]) Certaines d'entre elles (Carbonifère sarro-lorrain, Lettenkohle, etc.) sont soulignées par des signes cabalistiques ne figurant pas dans la légende de la carte.

GÉOLOGIE. — *Présence de flyschs exotiques liés à la « quatrième écaille » près Briançon (Hautes-Alpes).* Note (*) de M. **Marcel Lemoine**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans les « Montagnes entre Briançon et Vallouise », P. Termier ([1]) a décrit sous le nom de « 4e écaille » des éléments exotiques (klippes de Prorel, de Serre-Chevalier et de l'Eychauda) qui reposent généralement sur l'unité briançonnaise la plus élevée du massif [3e écaille, au sens de J. Goguel ([2])].

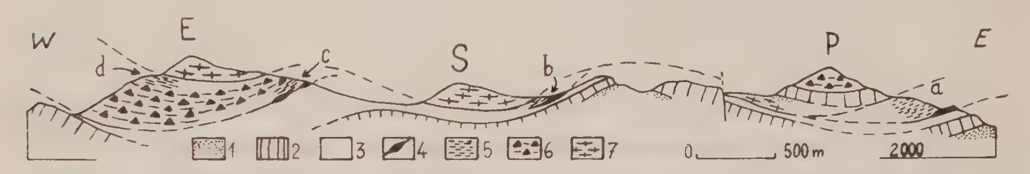
1. La klippe de *Prorel* comprend, de bas en haut et d'Ouest en Est, des micaschistes, du Verrucano, du Trias calcaire et des conglomérats à éléments cristallophylliens, permiens et surtout triasiques. L'ensemble repose (*fig.*) sur du flysch noir (*a*) qui, bien qu'associé à du gypse triasique, paraît à première vue représenter la suite stratigraphique normale de la série jurassico-crétacée sous-jacente; en réalité, comme l'avait vu Pussenot ([3]), il en est séparé par des lames de calcaire probablement triasique.

2. A part quelques petits affleurements de conglomérats à éléments uniquement cristallophylliens, la klippe de *Serre-Chevalier* ne comprend que des schistes cristallins; ceux-ci reposent sur du flysch noir qui appartient probablement presque partout à la 3e écaille sous-jacente. Cependant, au col entre Serre-Chevalier et le Rocher Blanc, le flysch noir à Nummulites (*b*) sur lequel reposent les micaschistes est séparé par une lame de calcaire laminé probablement triasique, des marbres en plaquettes paléocènes qui terminent la série briançonnaise du Rocher Blanc (3e écaille).

3. Ces constatations renforcent l'analogie de ces klippes avec celle de l'*Eychauda*, où l'on observe la superposition de micaschistes à une puissante formation conglomératique très particulière, associée à du flysch. A côté de débris de cristallophyllien, qui, peu ou pas roulés, dominent très largement, les célèbres *conglomérats de l'Eychauda* contiennent quelques galets de Verrucano, de quartzites et dolomies triasiques, de calcaires jurassiques, de radiolarites. Leur ciment, parfois un peu calcaire, est surtout fait de quartz et de mica « C'est très souvent un « pseudo-micaschiste » sédimentaire, résultat de la sédimentation, presque sans tri ni transport, des produits de la désagrégation des micaschistes, dont il est parfois difficile à distinguer en l'absence de galets. A l'*Est* de l'Eychauda, la base de la klippe est jalonnée par un chapelet de petits copeaux de calcaires triasiques et de marbres en plaquettes, qui la séparent du flysch noir sous-jacent. Localement, on peut observer au-dessus de ces copeaux une vingtaine de mètres de flysch noir (*c*) où des intercalations plus ou moins lenticulaires de « pseudo-micaschistes » se font de plus en plus nombreuses vers le haut, d'où l'impression d'un passage progressif de ce

flysch aux conglomérats de l'Eychauda sus-jacents. *Dans le versant ouest* de l'Eychauda, au-dessus des conglomérats et les séparant des micaschistes sus-jacents, existe [1] un autre affleurement de flysch noir (*d*) peu gréseux (30 m maximum). Ses relations avec les conglomérats sont peu claires; il ne semble pas y avoir ici de passage progressif.

4. *Le flysch exotique du Sablier.* — Au Sud de l'Eychauda, dans la chaîne de Montbrison [2], la partie supérieure de la série briançonnaise de la 3e écaille (marbres en plaquettes à microfaunes néocrétacée puis paléocène; flysch noir à Nummulites) est conservée aux sommets de la Condamine et du Sablier. Un flysch riche en grès grossiers a été signalé au Sablier [1], [2]. En effet, malgré des complications tectoniques de détail probables mais difficiles à débrouiller en raison de glissements superficiels, on se rend compte que sur le flysch noir banal qui termine norma-



Profil simplifié passant par les klippes de Prorel (P), de Serre-Chevalier (S) et de l'Eychauda (E).

3e écaille : Verrucano et quartzites (1); Trias moyen et Jurassique (2); Crétacé et flysch (3). 4e écaille, élément inférieur : Copeaux tectoniques de base (4); flyschs exotiques (5); conglomérats de l'Eychauda (6). Élément supérieur : Schistes cristallins (7); Verrucano (1); Trias moyen (2); conglomérats de Prorel (6).

lement la série stratigraphique de la 3e écaille, repose un flysch différent, dont la base est jalonnée par des copeaux de marbres en plaquettes, calcaires jurassiques ou triasiques, quartzites triasiques. De faciès flysch noir en bas comme en haut, il est caractérisé dans sa partie médiane par de gros bancs granoclassés de grès grossiers et microconglomérats à débris cristallins : Ces grès et microconglomérats occupent une position très analogue à celle des conglomérats de l'Eychauda, dont ils pourraient représenter un faciès latéral, correspondant à un certain transport, et à un tri plus poussé du matériel détritique.

Conclusions. — Ainsi, reposant sur la 3e écaille briançonnaise, ces klippes de Prorel, de Serre-Chevalier et de l'Eychauda, auxquelles nous ajoutons celle du Sablier, comprennent en réalité plusieurs éléments tectoniques. Le profil simplifié ci-joint suggère l'existence d'au minimum deux unités superposées : Unité supérieure faite de schistes cristallins (avec couverture sédimentaire à Prorel); unité inférieure, peut-être hétérogène, faite de flyschs divers, dont tous n'ont pas forcément une origine lointaine, mais dont certains, associés aux conglomérats de l'Eychauda, ont manifestement une « patrie » voisine de celle de l'unité supérieure.

L'âge de ces flyschs exotiques est encore imparfaitement connu. Celui de Prorel (*a*) m'a montré en lame mince de très petits foraminifères évoquant

le Crétacé supérieur (Globigérines, *Globotruncana* probables) ; le flysch *b* est à Nummulites; des intercalations pélagiques du flysch *d* contiennent de rares très petits foraminifères néocrétacés (Globigérines, *Globotruncana*) ; les autres affleurements décrits se sont montrés jusqu'ici azoïques. Notons en outre la présence, dans les flyschs *a* et *c*, ainsi qu'au Sablier, de schistes rouges et verts, peut-être sans signification stratigraphique, mais qui jusqu'ici paraissent surtout associés à des flyschs non briançonnais, exotiques (Furfande, Ubaye-Embrunais), au moins en partie néocrétacés.

Quant aux *conglomérats de l'Eychauda*, où nous pouvons voir un faciès marginal de certains de ces flyschs, déposé presque sur place, il est encore bien difficile d'affirmer en toute certitude qu'ils sont nummulitiques, ou néocrétacés, ou les deux. J'ai pu localement observer vers leur base quelques lentilles de calcaires rouges riches en éléments détritiques provenant du cristallophyllien, et paraissant même passer au « pseudo-micaschiste » encaissant. Ces calcaires contiennent une microfaune à *Globotruncana* (où J. Sigal, qui a bien voulu l'examiner, a noté une association de formes évoquant le Sénonien supérieur). M. L. Moret m'a communiqué des lames minces effectuées dans les « galets de marbres en plaquettes » qu'il avait signalé dans ces conglomérats [4] : microfaune et faciès y sont les mêmes. Dans l'un et l'autre cas, on hésite entre poches de ciment calcaire pélagique ou galets étirés, c'est-à-dire entre un âge sénonien supérieur ou plus jeune pour la partie inférieure des conglomérats de l'Eychauda.

De toute façon, la présence dans ces calcaires à *Globotruncana* d'éléments détritiques provenant du cristallophyllien prouve que *le domaine paléogéographique d'où provient la 4e écaille était, dès le Sénonien, érodé jusqu'au socle cristallophyllien.* Cette donnée, qui s'accorde bien d'ailleurs avec l'association à des flyschs néocrétacés, devra être prise en considération pour rechercher l'origine, proche ou lointaine, de la 4e écaille.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) P. Termier, *Mém. Carte géol. Fr.*, 1903.

(2) J. Goguel, *Bull. Carte géol. Fr.*, 42, nº 203, 1940, p. 187; 43, nº 211, 1942, p. 109.

(3) Ch. Pussenot, Premier supplément à *La nappe du Briançonnais et le bord de la zone des schistes lustrés entre l'Arc et le Guil.* Grenoble, Imp. Générale, 1931, p. 27 et *fig.* 16.

(4) L. Moret et F. Blanchet, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 24, 1924, p. 312.

GÉOLOGIE. — *Coupe géologique de la partie orientale de l'Himalaya du Népal, de la Plaine indo-gangétique au massif du Kangchenjunga.* Note de M. **Jean-Michel Freulon**, présentée par M. Paul Fallot.

L'Expédition française à l'Himalaya (Jannu, 1959), organisée par la Fédération française de la Montagne avec la collaboration du Club Alpin français, avait pour objectif le mont Jannu (7 710 m), important sommet situé dans la partie occidentale du massif du Kangchenjunga (Népal).

Accompagnant cette expédition en tant que géologue (Mission du Centre National de la Recherche Scientifique), j'ai pu parcourir un certain nombre d'itinéraires nouveaux dans le Népal oriental. La marche d'approche et le retour, par les crêtes du Tinjuré Danda, la vallée de la Tamar et les hautes vallées de la Thapâbu Khola et de la Yangma Khola m'ont permis d'esquisser une coupe des Chaînes himalayennes allant de la Plaine indo-gangétique (Dharan-Bazar) à la frontière tibétaine (Nord du massif du Kangchenjunga). Une reconnaissance plus détaillée de la région des hauts sommets a été entreprise au départ du village de Ghunza, au pied du Jannu, et des itinéraires isolés poussés jusqu'aux valées du Yalung et de la Kabell dans la partie sud-ouest du massif, et remontant la vallée de Kangbachen, jusqu'au glacier de Nupchu et à celui du Kangchenjunga.

En dehors des anciennes reconnaissances de G. O. Dyhrenfurth [1] intéressant surtout les confins tibétains, on ne possédait à ce jour que très peu de données sur la structure géologique de cette partie du Népal restée à l'écart des missions scientifiques. Par contre, à la suite notamment des travaux des géologues attachés aux Expéditions françaises à l'Himalaya de 1954-1955 (P. Bordet et M. Latreille), la zone himalayenne située plus à l'Ouest (Himalaya de l'Arun et massif de l'Everest) commence maintenant à être assez bien connue [2].

Le long de la grande coupe transversale décrite ici, allant de Dharan-Bazar au Nord du Jannu suivant une direction sensiblement Sud-Sud-Ouest Nord-Nord-Est, j'ai pu distinguer les éléments suivants :

1° *Les séries pré-himalayennes.* — De Dharan-Bazar à la vallée de la Tamar, la route classique des marches d'approche traverse les premières chaînes himalayennes constituées par les séries de Dharan et de Sangouri, homologues des séries des Siwaliks et de Nawakot, déjà étudiées précédemment [3].

2° *Un premier ensemble himalayen.* — Sur une centaine de kilomètres, on traverse une succession d'unités se recouvrant partiellement, et qui ne semblent être, comme P. Bordet l'a montré pour la région de Dhankouta et de l'Arun, que la répétition tectonique d'une unique série stratigraphique, constituée par une couverture assez peu métamorphique reposant sur des migmatites plus ou moins épaisses. Plissé, déversé vers le Sud,

cet ensemble a subi de nombreux écaillages. On peut y distinguer plusieurs unités :

— dans la partie sud de la basse vallée de la Tamar, l'anticlinal pincé de Yangsingla, le synclinal couché de Patigaon et l'anticlinal de Nurga-La;

— puis, le synclinal de la Basse-Tamar, dans l'axe même de cette rivière, recouvert par l'anticlinal de Dhankouta et la grande nappe de Tinjuré.

Ce dernier anticlinal de Dhankouta, déversé vers le Sud, recouvre complètement le synclinal de la Basse-Tamar quelques kilomètres plus à l'Est, les migmatites de l'unité de Tinjuré venant alors reposer directement sur celles constituant la carapace de l'unité de Nurga-La.

Les migmatites de la nappe de Tinjuré constituent tous les reliefs à l'Est du Tinjuré Danda jusqu'à la vallée de la Tamar. A l'Est de la crête de Pogalsang Danda, s'ouvre une grande fenêtre, dite *fenêtre de Taplejung*, mesurant une quarantaine de kilomètres du Sud au Nord. Cette fenêtre se ferme immédiatement au Nord de Taplejung, où l'on retrouve les migmatites de la nappe de Tinjuré, embréchites œillées à muscovite, biotite, grenat et disthène. La partie sud de cette fenêtre est encore inconnue, mais les migmatites semblent cependant se poursuivre vers l'Est jusque vers les crêtes de Singalila.

A l'intérieur de la fenêtre de Taplejung apparaissent des séries épimétamorphiques : micaschistes à biotite et muscovite, puis puissante série de schistes verdâtres à muscovite et chlorite, puis de schistes séricitenx, avec passées locales de niveaux quartzitiques. Il est difficile d'essayer de retrouver ici les séries types de la couverture de l'ensemble du Bas-Himalaya décrites dans l'Arun [1], sauf peut-être dans la partie sud-ouest de cette fenêtre, vers le confluent de la Tamar et de la Koya Khola, où des horizons quartzitiques pourraient être considérés comme les équivalents des « quartzites inférieures » de l'Arun, alternant avec des phyllades verdâtres; nos itinéraires semblent cependant être restés à l'écart des zones centrales.

3° *Un deuxième ensemble himalayen.* — Il est constitué par une puissante série de gneiss ectinites à grenat, disthène et sillimanite (gneiss de la Haute-Tamar), avec, localement, quelques lentilles de cipolins à minéraux. Ces gneiss recouvrent toutes les unités précédentes suivant un front de charriage, repéré sur 30 km d'Est en Ouest, de Taplethok à Yamphodin. Dans leur partie supérieure, les gneiss se migmatisent de plus en plus (un front de migmatisation est bien visible notamment dans la partie centrale de la Thapâbu Khola) et passent aux ectinites œillées de la région de Walungchung et de Ghunza. Épaisses de 3 000 à 4 000 m, ce sont ces séries d'ectinites qui forment la majeure partie du massif du Kangchenjunga.

Dans le haut de cette dernière série, s'est injecté un granite à grain fin, à biotite et tourmaline, accompagné d'aplites et de pegmatites. Épais de 300 à 600 m environ dans le massif du Jannu, il forme une lame intrusive d'épaisseur décroissante du Nord vers le Sud. Ce granite injecte les gneiss

sous-jacents sur au moins 500 m, ainsi que les gneiss qui le surmontent, mais sur une moindre épaisseur semble-t-il. Il constitue, dans le Sud du massif, la partie centrale de nombreux sommets comme le Ratong, le Kabru et le Talong, et se suit à l'intérieur même du massif, dans le Kangchenjunga, le Kangbachen Peak et de nombreux autres sommets. Plus au Nord, il réapparaît vers la frontière tibétaine, dans les massifs du Nupchu et du Châbuk et se poursuit au Tibet, vers le Khar Chu et le La Char.

Ce granite est recouvert par des gneiss œillés, injectés de nombreux filonnets de pegmatites, d'aplites et de granite et montrant en outre de nombreuses passées de gneiss noirs surmicacés, de biotitites et d'amphibolites (crête sommitale du Jannu par exemple). Par endroits, ces gneiss et amphibolites partagent même le granite en plusieurs bandes superposées.

Les séries sédimentaires analogues aux séries de l'Éverest, n'affleurent que bien plus au Nord à partir du Jongsong Peak (7 459m) d'après G. O. Dyhrenfurth (1).

(1) G. O. DYHRENFURTH, *Unsere Expedition*, 1930, Berlin, 1931.
(2) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1400 et 1594.
(3) P. BORDET et M. LATREILLE, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5, 1955, p. 529-542.

GÉOLOGIE. — *Les dépôts de courants de turbidité, le flysch et leur signification tectonique.* Note (*) de MM. **Wladimir D. Nesteroff** et **Bruce C. Heezen** [1], présentée par M. Pierre Pruvost.

Les dépôts par courants de turbidité qui se forment actuellement dans les plaines abyssales sont identiques aux flyschs des géosynclinaux. Ils se déposent cependant en absence de toute manifestation orogénique.

L'examen de nombreuses carottes du *Lamont Geological Observatory* (Université de Columbia, New-York), prélevées par les bâtiments océanographiques *Atlantis* et *Vema* dans les parties profondes des océans, nous a permis de dégager quelques caractéristiques des dépôts de courants de turbidité ou *turbidites*.

Dans les mers actuelles, les courants de turbidité entraînent, à partir des zones littorales ou peu profondes, d'importantes masses sédimentaires vers les grands fonds, où leur accumulation efface le relief et conduit aux plaines abyssales [2]. Toutes les carottes prélevées dans ces plaines se présentent d'une façon analogue. Il s'agit de dépôts cycliques dont chaque séquence lithologique est définie par les caractères suivants :

1° Les séquences sont granoclassées de bas en haut et leurs limites nettes.

2° Les débris d'organismes littoraux (coquilles, algues calcaires, etc.), lorsqu'ils sont présents, sont classés selon leur dimension avec les graviers ou les sables.

3° La répartition des Foraminifères est très curieuse. Dans la partie inférieure de la séquence généralement formée (de bas en haut) de sable, de sablon, puis de vase, les Foraminifères sont rares ou absents. Lorsqu'on en trouve ils sont concentrés en *couches* interstratifiées entre les sables fins de 250 μ environ. Dans la partie supérieure de la séquence, formée uniquement de vase, et ne présentant aucune solution de continuité avec la vase sous-jacente de la même séquence, apparaissent brusquement des Foraminifères en quantité appréciable. Enfin, la séquence se termine par une fine couche (1 mm) de Foraminifères et de Ptéropodes, ces organismes sont en bon état et les Ptéropodes sont disposés à plat par rapport à la stratification.

4° On observe souvent de nombreux débris végétaux au milieu des sables ou des sablons. Ces débris indiquent une origine fluviatile ou deltaïque du matériel des turbidites et permettent de les différencier de celles dont le matériel provient des sédiments du plateau continental.

5° Dans les cas de sédiments terrigènes (sables quartzeux) la proportion de calcaire augmente de bas en haut, car les vases terrigènes contiennent toujours une certaine proportion de calcaire (20 à 40 %), tandis que des sables ou sablons quartzeux en contiennent beaucoup moins.

6° La partie supérieure des séquences présente souvent, lorsqu'elle est formée de vase, des traces d'organismes perforants. Ceux-ci ne pénètrent jamais dans les sablons.

D'après Growell, chaque séquence correspondrait à deux mécanismes de dépôt très différents ([3]). La partie inférieure (sable et vase) aurait été déposée par un courant de turbidité, tandis que la partie supérieure (vase uniquement) serait due à un dépôt particule par particule. Ainsi, lors du dépôt des anciens sédiments littoraux en zone abyssale par un courant de turbidité, les Foraminifères qu'ils renferment sont triés et déposés selon leur flottabilité en couches interstratifiées au milieu des sables fins. Tous les Foraminifères de la partie inférieure de la séquence se trouvent donc concentrés en certains niveaux. Par contre, durant la sédimentation pélagique qui succède, les Foraminifères sont ensevelis au fur et à mesure que la vase se dépose et disséminés dans sa masse. Mais il est aussi possible que chaque séquence ne représente qu'un dépôt par courant de turbidité seulement, hypothèse qui expliquerait mieux la couche d'organismes au toit.

L'examen de centaines de carottes comportant chacune de 10 à 30 séquences et provenant de diverses plaines abyssales fort éloignées les unes des autres, comme celle de Hatteras (Est des États-Unis), de Sigsbee (golfe du Mexique), de la Colombie (mer des Antilles) ou du Tage (Ouest du Portugal), nous permet d'affirmer que ces caractères pétrographiques sont caractéristiques des dépôts par courants de turbidité. Bien qu'ils soient parfois tous présents, il arrive que certains d'entre eux manquent. Toutefois un examen minutieux, basé sur l'un ou l'autre des caractères, permet de retrouver les limites des séquences.

Il y a quelques années Kuenen ([4]), avec d'autres auteurs, avait proposé l'assimilation des *turbidites* des mers actuelles aux roches géologiques appelées *flyschs*. Basée sur des expériences de laboratoire reproduisant le granoclassement, cette belle hypothèse de travail fut peu à peu étayée par les résultats des investigations dans les mers profondes ([5]). Malheureusement ces travaux ne signalaient que le granoclassement cyclique, s'intéressant surtout aux mécanismes de dépôt, et la seule étude pétrographique détaillée ([6]) concernait les bassins californiens, dont les dépôts semblent présenter des caractères locaux. Certains auteurs nourrissant encore des doutes quant à la signification des turbidites, il nous a paru nécessaire de faire un essai de synthèse micrographique comparative. Nous avons été ainsi conduits à définir les séquences lithologiques des turbidites par un certain nombre de caractères. L'examen des flyschs permet de retrouver tous ces caractères ([7]). Il y a donc entre les turbidites modernes et le flysch une correspondance point par point d'un *faisceau de caractères pétrographiques*, c'est-à-dire de faciès. La fréquence statistique de cette correspondance semble suffisamment élevée pour considérer désormais l'identification de ces deux formations comme définitivement acquise.

En conclusion, les flyschs des géosynclinaux inclus dans des cratons, les turbidites des bassins côtiers actuels (⁶) et ceux des plaines abyssales présentent un même faciès pétrographique caractérisé essentiellement par le *mode de dépôt* : le courant de turbidité. Aussi l'apparition du faciès flysch ne se produit pas obligatoirement à un moment déterminé de l'évolution orogénique d'un géosynclinal. Elle est simplement reliée à l'ensemble des phénomènes qui déclenche des courants de turbidité. Notamment, le volume souvent considérable d'un flysch témoigne d'une érosion très active quelque part sur le globe et il semble logique de relier ce brusque déclenchement de l'érosion à une brusque surrection des massifs intéressés, qui d'ailleurs peuvent être fort éloignés des sillons où se dépose le flysch. Enfin, il convient de remarquer que les sillons géosynclinaux constituent d'excellents pièges à turbidites et que les zones liminaires des cratons où ils se trouvent sont automatiquement prédestinés à évoluer en chaînes de montagne. Il existe toutefois d'autres types de pièges et des flyschs se forment actuellement en l'absence d'activité orogénique. Mais comme la tectogénèse exonde les dépôts, elle nous permet d'observer surtout les flyschs liés aux géosynclinaux et à leur orogénèse, laissant pour le moment au fond des abîmes les autres types.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) Lamont Geological Observatory, Palisades, New-York, Contribution 401.

(2) HEEZEN et al., *Geol. Soc. Amer.*, sp. pap. nº 65, 1959, p. 55.

(3) *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 66, 1955, p. 1351-1384.

(4) KUENEN et MIGLIORINI, *J. Geol.*, 58, 1950, p. 91-127.

(5) EWING et al., *Amer. Ass. Pet. Geol.*, Habitat of Oil, 1958, p. 995-1053; BOURCART et GLANGEAUD, *C. O. E. C.*, X, 10, 1958, etc.

(6) GORSLINE et EMERY, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 70, 1959, p. 279-290.

(7) TERCIER, *Eclog. geol. Helv.*, 40, 1947, p. 164-198; DZULYNSKI et al., *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 70, 1959, p. 1089-1118.

SÉISMOLOGIE. — *Calcul de la dispersion des ondes de Love de grande période à la surface de la Terre.* Note (*) de Mme **Nelly Jobert**, transmise par M. Charles Maurain.

Les résultats de la présente Note font suite à un travail antérieur (1), (2).

1. Modèle de I. Lehmann. — Le modèle utilisé est voisin du modèle de Terre proposé par I. Lehmann (3), pour représenter les observations d'ondes S; il en diffère par la vitesse dans la croûte continentale [identique ici à celle du modèle de Gutenberg continental déjà utilisé (2)], et l'absence de discontinuité à 410 km de profondeur. La vitesse des ondes S croît de 4,62 km/s sous la croûte, à 4,65 km/s à une profondeur de 140 km. Une couche à faible vitesse (W = 4,30 km/s) se situe entre 140 et 220 km de profondeur. La vitesse croît ensuite à partir de 4,75 km/s à 220 km de profondeur, et reprend les valeurs du modèle de Gutenberg à partir de 500 km de profondeur.

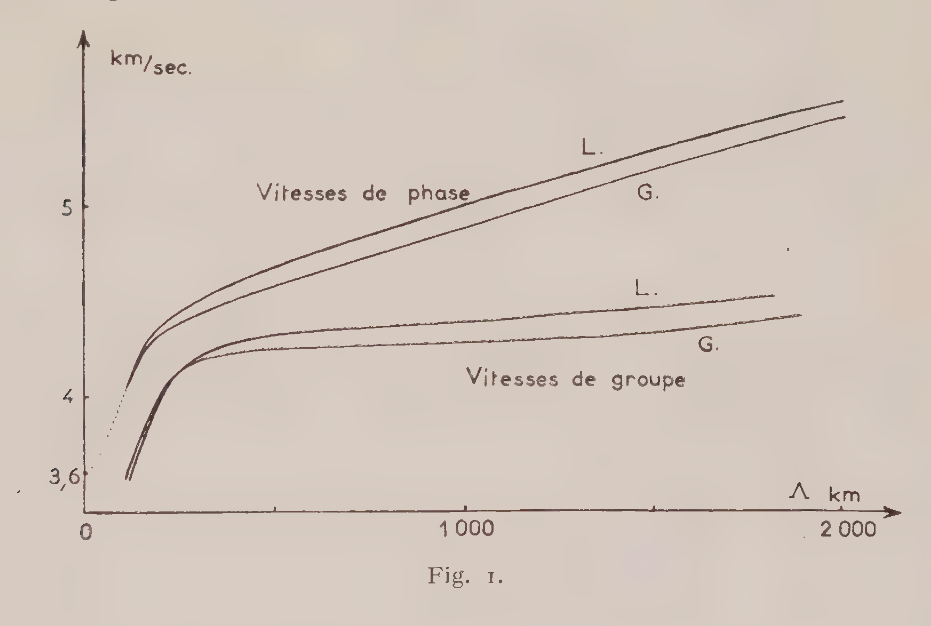


Fig. 1.

Les résultats, pour le mode fondamental, ont été comparés avec ceux du modèle de Gutenberg continental sur la figure 1. Les vitesses de groupe des deux modèles (L, Lehmann; G, Gutenberg) sont très voisines pour les longueurs d'onde inférieures à 300 km ($T < 70$ s) et seraient sans doute en meilleur accord avec les observations si l'on avait pris dans la croûte une vitesse de 3,55 km/s au lieu de 3,6 km/s. Pour les longueurs d'onde plus grandes, le modèle de I. Lehmann donne des vitesses plus grandes. La vitesse de groupe est plus voisine de la vitesse observée pour les ondes de Love continentales de grande longueur d'onde.

2. Modèle océanique [modèle de B. Gutenberg (¹)]. — A. *Comparaison avec le même modèle, continental.* — La croûte océanique a une épaisseur de 6 km (W = 3,71 km/s); elle est recouverte d'une couche d'eau de même épaisseur. Sous la croûte la vitesse décroît à partir de 4,600 km/s et suit la loi de variation adoptée pour le modèle continental à partir de 104 km de profondeur. Le calcul a été fait pour le mode fondamental et le premier

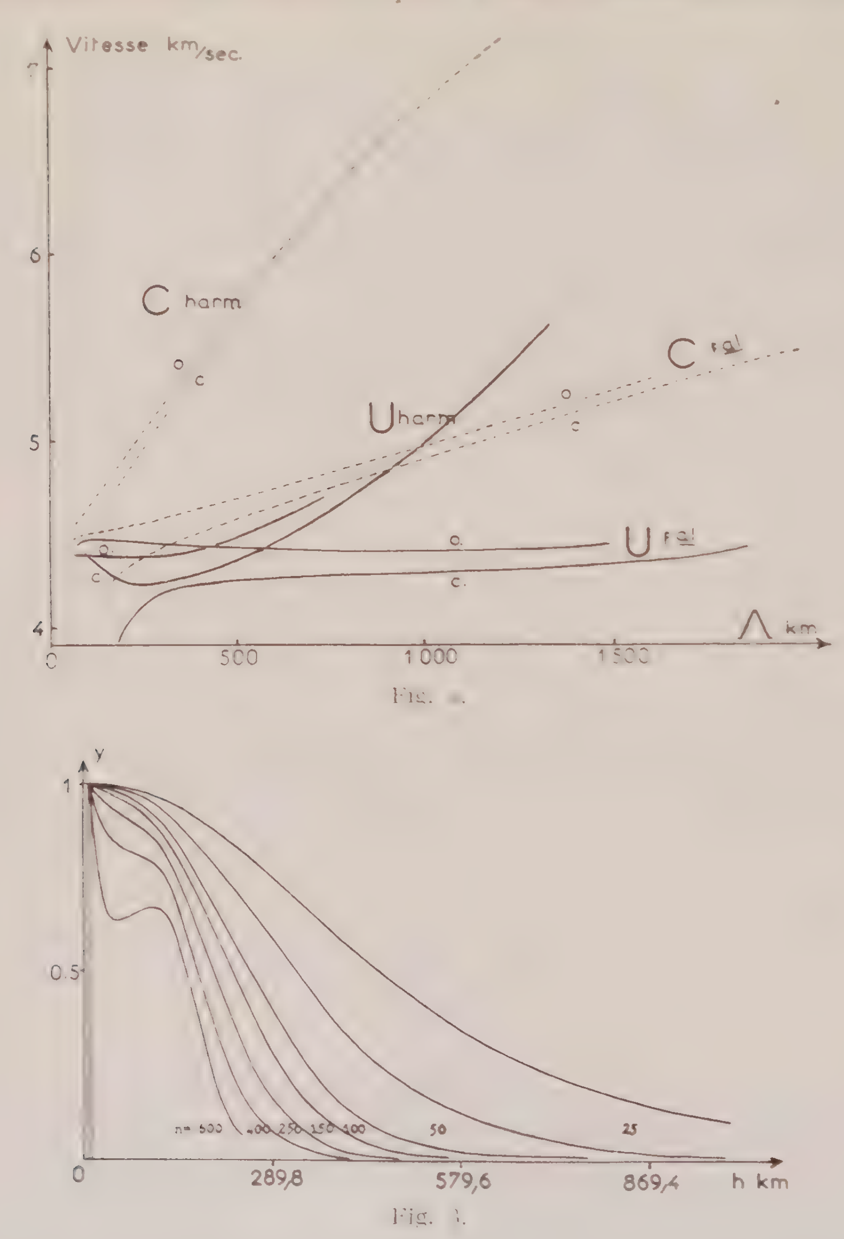


Fig. 2.

Fig. 3.

harmonique. Pour les longueurs d'onde de quelques centaines de kilomètres, les vitesses de phase C et les vitesses de groupe U (*fig.* 2) sont plus grandes pour le modèle océanique que pour le modèle continental. La différence diminue quand la longueur d'onde augmente.

Vitesse de groupe. — Mode fondamental : Les ondes de quelques centaines de kilomètres de longueur sont beaucoup moins dispersées pour le modèle océanique (pour avoir l'effet de la croûte océanique il aurait fallu augmenter l'indice n au-delà de 600, et la convergence du calcul est alors très lente). La variation de la vitesse de groupe océanique présente le caractère singulier (dû à la présence d'une couche à grande vitesse entre la couche superficielle et la couche à faible vitesse) d'un maximum vers $T = 30$ s ($U \neq 4,5$ km/s), suivi d'une branche à dispersion inverse mais très faible. Le minimum de U (4,4 km/s), très plat, se situe vers 3 mn de période.

Premier harmonique : Contrairement à ce qui se passe pour le mode fondamental, c'est la courbe océanique qui montre une variation plus régulière, avec un palier horizontal remplaçant le maximum et le minimum (entre $T = 15$ s et $T = 75$ s, la vitesse de groupe reste très voisine de 4,38 km/s).

B. *Variation de l'amplitude du déplacement avec la profondeur* (*fig.* 3) *pour le mode fondamental.* — La fonction Y (amplitude $= Y \times r$) présente dans le domaine de longueurs d'onde de l'ordre de 100 km une particularité propre au modèle océanique : un maximum secondaire apparaît à une profondeur voisine de celle de la couche à faible vitesse; on peut remarquer aussi que le maximum de vitesse de groupe se place dans le même domaine de longueurs d'onde. Le guide d'ondes constitué par la couche à faible vitesse peut donc dans certaines conditions être excité à partir de la surface.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) N. JOBERT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1222.

(2) N. JOBERT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1014.

(3) I. LEHMANN, *The S phase and the Structure of the upper mantle*, Communication à la 5e Assemblée générale de la Commission Séismologique Européenne, Alicante, 1959.

(4) B. GUTENBERG, *Bull. Seism. Soc. Amer.*, 43, 1953, p. 223.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Relations entre la hauteur de la tropopause et l'activité solaire.* Note de M. **Ishtiaq Rasool**, présentée par M. Jean Lecomte.

La hauteur de la tropopause croît, quand le nombre de taches solaires augmente et d'autant plus que la latitude est plus basse. La répartition géographique fait apparaître une influence de l'équateur magnétique.

La recherche de relations entre les phénomènes observés sur le Soleil et ceux qui se produisent dans la basse atmosphère, malgré l'apport de l'Année Géophysique Internationale, a donné des résultats assez décevants [1] surtout si l'on porte son attention sur l'activité magnétique.

Cependant Stranz [2] a pu montrer que la hauteur de la tropopause à Léopoldville croît en même temps que l'activité solaire (nombre de taches) pour les années 1955 à 1958.

Nous avons voulu voir si cet effet s'observe également aux hautes latitudes et, pour cela, nous avons choisi une série de stations dont les longitudes ne soient pas trop différentes :

Trappes (48° 46 N, 02° 02′ E);
Alger (36° 48 N, 03° 00 E);
Colomb-Béchar (31° 36 N, 02° 13 W);
Dakar (14° 40 N, 17° 26 W);
Bangui (04° 22 N, 18° 34 E);
Léopoldville (04° 04 S, 15° 00 E).

Afin d'avoir des données suffisamment homogènes, nous avons dû les ramener aux mêmes valeurs; ainsi la hauteur de la tropopause est exprimée en mètres géopotentiels; la période d'observation s'étend de 1954 à 1958. Toutes les données (hauteur de tropopause et nombre de Wolf) ont été exprimées en moyennes mensuelles, puis on a effectué les moyennes glissantes sur 13 mois afin d'éliminer les fluctuations et aussi, au moins partiellement, la variation saisonnière de la hauteur de la tropopause. La variation du nombre de taches passe ainsi de 4 en 1954 à 190 à la fin de 1957, époque du maximum.

En portant en abscisses le nombre de Wolf et en ordonnées la hauteur de la tropopause pour une station, la variation de la hauteur de la tropopause se place assez bien sur une droite de pente positive.

Bien entendu les hauteurs sont d'autant plus élevées que la latitude est plus basse, fait connu depuis longtemps. Mais on constate aussi que la variation avec le nombre de taches est d'autant plus grande que la latitude est plus basse.

Ainsi à Trappes, il n'y a à peu près pas de variation; à Alger la pente de la droite est faible : 0,22; à Colomb-Béchar : 0,24; à Bangui : 0,67;

à Léopoldville : 0,62. Seul Dakar fait exception, on ne constate pas de variation, mais les données sont incomplètes (seulement jusqu'en 1956).

Mais en regardant les choses de plus près, nous voyons que ce n'est pas l'équateur géographique qui marque le maximum de la variation. En effet, la hauteur à Bangui est nettement plus élevée qu'à Léopoldville et les deux stations sont à 4° N et S de l'équateur; et la pente à Bangui est plus forte qu'à Léopoldville. La hauteur moyenne à Léopoldville est la même qu'à Dakar (15° N). Or, sur le méridien de Bangui et de Léopoldville, l'équateur magnétique se trouve à 10° N environ.

Si donc nous considérons les distances de l'équateur magnétique, nous trouvons une variation de la hauteur de tropopause avec le nombre de taches solaires, passant par un maximum pour cet équateur magnétique, les phénomènes étant symétriques de part et d'autre (sauf la pente à Dakar).

(1) J. London, I. Ruff et L. J. Tick, *J. Geophys. Res.*, 64, 1959, p. 1827.
(2) D. Stranz, *J. Atm. Terr. Phys.*, 16, 1959, p. 180.

MYCOLOGIE. — *La reproduction du* Leptosphæria rusci *(Wallr.) Sacc. en culture pure.* Note (*) de M. **Louis Lacoste**, présentée par M. Roger Heim.

Leptosphæria rusci (Wallr.) Sacc. a été cultivé en présence de diverses sources carbonées et azotées, en vue de préciser les facteurs nutritionnels intervenant dans sa reproduction. La cellulose, le KNO_3 et l'aneurine ajoutés à un milieu minéral permettent d'obtenir de nombreux périthèces.

Leptosphæria rusci (Wallr.) Sacc. a été isolé : 1° à partir d'asques et d'ascospores récoltés à la forêt de Bouconne (Haute-Garonne) sur le *Ruscus aculeatus* L. et au Jardin des Plantes de Toulouse sur le *Ruscus hypoglossum* L.; 2° à partir de sa forme conidienne du type *Coniothyrium* selon Müller et Tomaševič [1] ou *Diplodia* selon Verona et coll. [2], trouvée sur le *R. aculeatus* de la forêt de Berdoues (Gers).

Ces trois souches cultivées sur milieux naturels ont donné les mêmes résultats à savoir : 1° une production rapide et abondante de pycnides sur carotte; 2° une formation de périthèces en quantité variable et d'une manière accidentelle sur moût de bière, gélose d'avoine et de maïs, sur cladodes de *Ruscus*.

Ces résultats confirment l'identité des trois souches et corroborent les travaux de Bertini [3] qui a obtenu accidentellement sur milieux naturels et synthétiques des périthèces de cet Ascomycète isolé du *R. hypoglossum*.

Dans le présent travail on a cherché à définir un milieu synthétique induisant à volonté la reproduction du *L. rusci* et constitué par :

Un milieu minéral : H_2O, 1000 ml; KH_2PO_4, 1,5 g; $H_2Ca(PO_4)_2$, H_2O, 0,8 g; $MgSO_4$, $7H_2O$, 0,5 g; $FeSO_4$, $7H_2O$, 0,02 g; $MnSO_4$, $7H_2O$, 0,02 g; $ZnSO_4$, $7H_2O$, 0,02 g; $CuSO_4$, $5H_2O$, 0,01 g.

Une source carbonée : glucose, maltose, saccharose, amidon, au taux de 1 % et cellulose sous forme de bandes de papier filtre sans cendres Durieux n° III, ont été employés séparément comme sources de carbone. Le taux de 1 % a été déterminé au cours de l'expérimentation, les doses supérieures ou inférieures entraînant une exubérance mycélienne ou une abondante formation de pycnides au détriment de la formation des périthèces.

Une source azotée : KNO_3, bitartrate d'ammonium, des acides aminés : cystéine, aspartique, glutamique, sérine, glycocolle, thréonine, α-alanine, proline, γ-aminobutyrique, lysine, arginine, ou amidés : asparagine et glutamine, ont été expérimentés isolément en présence d'une seule source de carbone, au taux de 0,005 g % d'azote qui s'est avéré le plus favorable.

Un apport vitaminique est apparu nécessaire et j'ai essayé séparément l'aneurine à raison de 100 μg/l; la biotine, 5 μg/l, et un complexe vitaminique constitué d'aneurine, 100 μg/l, riboflavine, 100 μg/l, nicotyl-

amide, 300 μg/l, pyridoxine, 70 μg/l et pantothénate de calcium, 250 μg/l

Conditions culturales : les cultures furent effectuées en tubes droits de 20/250 mm, sur 20 ml de milieu gélosé à 2 %, à un pH de 5,5, stérilisé à 105° C pendant 25 mn. Les tubes ensemencés à l'aide d'une petite quantité de conidies prélevées sur carotte étaient placés dans une étuve obscure à 25° C.

Résultats. — 1° *Apport vitaminique.* — La production régulière et abondante de périthèces exige la fourniture de 100 μg/l d'aneurine. La biotine et le complexe vitaminique s'avérèrent moins actifs que l'aneurine. Il est à noter que cet apport est d'autant plus nécessaire que la souche utilisée est plus ancienne, fait déjà signalé par Hawker [4]. Sans aneurine l'organisme se développe très peu sur les diverses sources, sauf sur cellulose où il produit une faible culture mycélienne avec un petit nombre de pycnides et de périthèces.

2° *Influence de la source carbonée.* — En présence d'aneurine, le glucose, le maltose, le saccharose et l'amidon donnent en quelques jours une abondante production de pycnides. Au bout d'un mois on constate l'existence éparse d'ébauches de périthèces arrêtées dans leur développement et présentant une dégénérescence lipidique. Le mycélium est également gonflé et riche en lipides. Sur cellulose avec aneurine, dans les mêmes délais, on note une abondante production de périthèces mûrs et richement garnis d'asques et d'ascospores envahissant tout le tube.

3° *Influence de la source azotée.* — Les résultats rapportés ici sont ceux obtenus en présence de cellulose et d'aneurine. Après un mois, les périthèces sont présents sur la plupart des sources étudiées. Très nombreux sur KNO_3, on les trouve en nombre décroissant sur bitartrate d'ammonium, thréonine, arginine, proline, sérine, glycocolle. Sur le nitrate les conceptacles formés ont un aspect régulier, globuleux, présentant des ascospores identiques au type naturel. Sur les autres sources azotées, à côté de périthèces types on rencontre des fructifications difformes, allongées, à deux ou trois orifices et contenant des ascospores aberrantes.

Discussion. — Les glucides simples comme le glucose et le maltose conviennent pour obtenir un bon développement mycélien et une formation abondante de pycnides, mais la reproduction semble exiger une source de carbone plus complexe : la cellulose. Dans la nature, l'apparition du champignon sur les cladodes du *Ruscus* débute par une tache rougeâtre dont le centre se dessèche quand les pycnides se forment. Rapidement la tache desséchée s'élargit, on ne trouve plus de pycnides mais des périthèces en grand nombre sur un substrat vraisemblablement réduit en grande partie à des tissus cellulosiques. Les conditions de la reproduction en culture pure seraient calquées sur le processus naturel. Le glucose, de plus, entraînerait une déviation métabolique avec enrichissement lipidique. Il conviendrait sans doute d'utiliser comme Hawker [5], Buston

et coll. (6) des activateurs de croissance tels que les hexoses-phosphates pour parvenir à de meilleurs résultats.

La cellulose s'avère donc être la meilleure source de carbone et les nombreuses substances de croissance qu'elle contient, comme l'ont affirmé divers auteurs, ne sembleraient pas jouer un rôle dans le cas présent.

La nature de la source azotée est également très importante. En présence de cellulose et d'aneurine une production rapide (en 18 jours) et abondante de périthèces mûrs et bien constitués est obtenue avec KNO_3. En comparaison, les acides aminés induisent une très abondante production de pycnides avant la formation de périthèces moins nombreux et souvent anormaux. L'action bénéfique du nitrate sur la formation de ces organes sexués irait à l'encontre des résultats rapportés par Hawker (7) et par Hirsch (8) qui verrait en ce composé « un inhibiteur spécifique du cycle sexuel » chez le *Neurospora crassa*. Il convient de remarquer que KNO_3 est ici employé à un taux faible : 0,360 g/l par rapport au taux employé par ces auteurs. Par ailleurs le *L. rusci* formant ses périthèces sur un végétal nécrosé, donc à un stade saprophytique, serait moins exigeant au regard de la source azotée dans sa phase de reproduction qu'au cours de sa multiplication végétative.

En conclusion, le milieu optimal pour la production des périthèces chez le *Leptosphæria rusci* serait constitué par un milieu minéral additionné de cellulose, de NO_3K et d'aneurine.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) Müller et Tomaševič, *Phytopath. Z.*, 29, 1957, p. 287.
(2) Verona et Bertini, *Atti Inst. Bot. Univ. Pavia*, 14, 1957, p. 219.
(3) Bertini, *Agri. Ital.*, 11, 1957, p. 61.
(4) Hawker, *Ann. Bot.*, nouv. série, 8, 1944, p. 179.
(5) Hawker, *Ann. Bot.*, nouv. série, 12, 1948, p. 77.
(6) Buston et coll., *J. Gen. Microbiol.*, 15, 1956, p. 194.
(7) Hawker, *The physiology of reproduction of Fungi*, Cambridge, 1957.
(8) Hirsch, *Physiol. plant.*, 7, 1954, p. 72.

(*Laboratoire de Cryptogamie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

MYCOLOGIE. — *Sur le développement des apothécies du Discolichen* Pertusaria pertusa *Tuck.* (= P. communis *D. C.*). Note (*) de Mme **Marie-Agnès Letrouit-Galinou**, présentée par M. Roger Heim.

Le Discolichen *P. pertusa* est caractérisé, entre autre, par ses apothécies qui, restant immergés à l'état adulte dans des verrues polycarpiques de structure thalline, s'ouvrent chacune à l'extérieur par un orifice punctiforme.

Au premier stade du développement, apparaît sous la couche gonidiale du thalle un plexus d'hyphes entremêlées à paroi épaisse et à lumière cellulaire étroite : c'est l'ébauche d'un ascostroma (*a*). Au centre se trouvent quelques cellules renflées, premiers éléments de l'appareil ascogonial. Elles donnent naissance à des filaments pluricellulaires, formant d'abord une masse centrale, unique, ensuite plusieurs pelotons ascogoniaux (*pa*), terminés chacun par un trichogyne (*tr*) dressé (*fig.* 2). Ces pelotons se répartissent dans la base de l'ascostroma. Celui-ci s'épaissit au sommet en un dôme prosenchymateux.

Bientôt (*fig.* 1 et 2), autour de chaque peloton ascogonial, apparaît, dans l'ascostroma, un réseau paraphysogène (*rp*), homologue à celui décrit par Jones [1] chez le *Rhytisma acerinum* dans les jeunes loges du stroma, et constitué d'hyphes minces anastomosées entre elles, s'étendant du plancher stromatique peu épais (*pl*) au toit (*t*) en dôme. Chacun des ensembles « peloton ascogonial-réseau paraphysogène » constitue l'ébauche d'une apothécie indépendante.

Les apothécies ainsi ébauchées se logent dans des saillies latérales de l'ascostroma dont elles provoquent la formation, et dont leur croissance a pour effet d'étirer et amincir la paroi stromatique, qui finalement disparaît (*fig.* 3 et 4). Le peloton ascogonial se résorbe; le réseau paraphysogène se tasse à la base autour des premières hyphes ascogènes. Il donne naissance d'abord (*fig.* 3), à sa partie supérieure, à des paraphyses centrales (*p*), minces et anastomosées, au-dessus desquelles le toit stromatique se disloque, ensuite (*fig.* 4), à la périphérie, à des filaments paraphysoïdes externes coalescents, formant autour de l'*hyménium* l'ébauche de la marge propre (*ex*) de l'apothécie (= *excipulum proprium* ou *parathécium*). Entre les apothécies, la partie centrale et le dôme du stroma deviennent indistincts.

Aux derniers stades du développement, la partie supérieure du *parathécium* s'épaissit, par ramification radiale de ses hyphes. Sur les coupes axiales, celles-ci se montrent ainsi disposées en deux éventails symétriques, entre lesquels la cavité apothéciale devient piriforme, avec orifice étroit. De ces éventails, se détachent les ramifications hyphales les plus internes, qui deviennent des paraphyses, et d'autre part les hyphes les plus externes au dépens desquelles se forme un plectenchyme, qui constitue la marge

thalline de l'apothécie (= *excipulum thallinum*, ou *amphithecium*). Ce plectenchyme est semblable à ceux de la médulle et de la couche gonidiale du thalle sus-jacent, auxquels il se mêle. Pendant ce temps, entre les paraphyses, le tissu ascogène engendre les asques.



Fig. 1 à 4. — *Pertusaria pertusa* Tuck. Stades successifs du développement des apothécies dans l'ascostroma (*voir* le texte). En 2, détail de la partie AB de 1; *c*, cortex; *g*, couche gonidiale; *m*, hyphes médullaires du thalle; *s*, substratum.

En définitive : 1° les apothécies du *Pertusaria pertusa* prennent naissance dans des *ascostromas*, et chacun de ceux-ci en engendre plusieurs. Mais ces ascostromas sont évanescents : le développement des apothécies provoque leur disparition; 2° chaque apothécie se développe dans une logette du stroma, aux dépens d'une ébauche formée par un réseau paraphysogène,

contenant un peloton ascogonial, pourvu d'un trichogyne. Ensuite, elle se dégage de cette logette, quand le stroma disparaît; 3° chaque apothécie se réduit à une base hypothéciale (*h*) dérivée du réseau paraphysogène, et à un système de filaments paraphysoïdes, qui, nés de ce réseau, constituent les uns les paraphyses, entre lesquelles le tissu ascogène produit les asques, les autres la marge (*excipulum*) de l'apothécie; 4° la marge thalline dérive bien de la marge propre, comme l'avait déjà montré R. Dughi (2).

Sauf que l'ascostroma n'est pas si bien développé, ni persistant, ce développement est assez comparable à celui du *Rhytisma* décrit par Jones. Comme ceux-ci, les *Pertusaria* sont donc, selon la terminologie de M. Chadefaud (3), des *Discomycètes discostromiens* (apothécies dans un stroma et sans discopode), mais à stroma *caduc* et en outre pourvu d'un *excipulum non stromatique*, qui manque chez les *Rhytisma*. D'autre part, ayant une marge thalline et étant cachées dans une verrue, les apothécies de ces Lichens sont bien du type *crypto-lécanorin*, comme le pense aussi R. Dughi. Enfin, le stade où les logettes du stroma sont remplies par un réseau paraphysogène n'est pas sans rappeler certains aspects du développement des Pyrénomycètes ascoloculaires, ce qui peut conférer aux *Pertusaria* un intérêt considérable.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) S. G. Jones, *Ann. Bot.*, 39, 1925.

(2) R. Dughi, *Ann. Fac. Sc. Marseille*, 31, 1952 et *Rev. Bryol. et Lichenol.*, 23, 1954, p. 300-316.

(3) M. Chadefaud, *Les Végétaux non vasculaires* (*Cryptogamie*) Masson, Paris, 1960, p. 513.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Effet de la gibbérelline associée ou non au glucose sur la structure cytologique du malt.* Note de M. **Bernard Vazart**, présentée par M. Raoul Combes.

Le traitement du malt vert par la gibbérelline provoque une altération de l'amidon et, dans la région sommitale de la graine, une dissociation massive des cellules qui le renferment, ainsi que des modifications structurales des grains d'aleurone. L'association d'un traitement glucosé accélère la dégradation de l'amidon mais est moins favorable à la destruction des parois cellulaires.

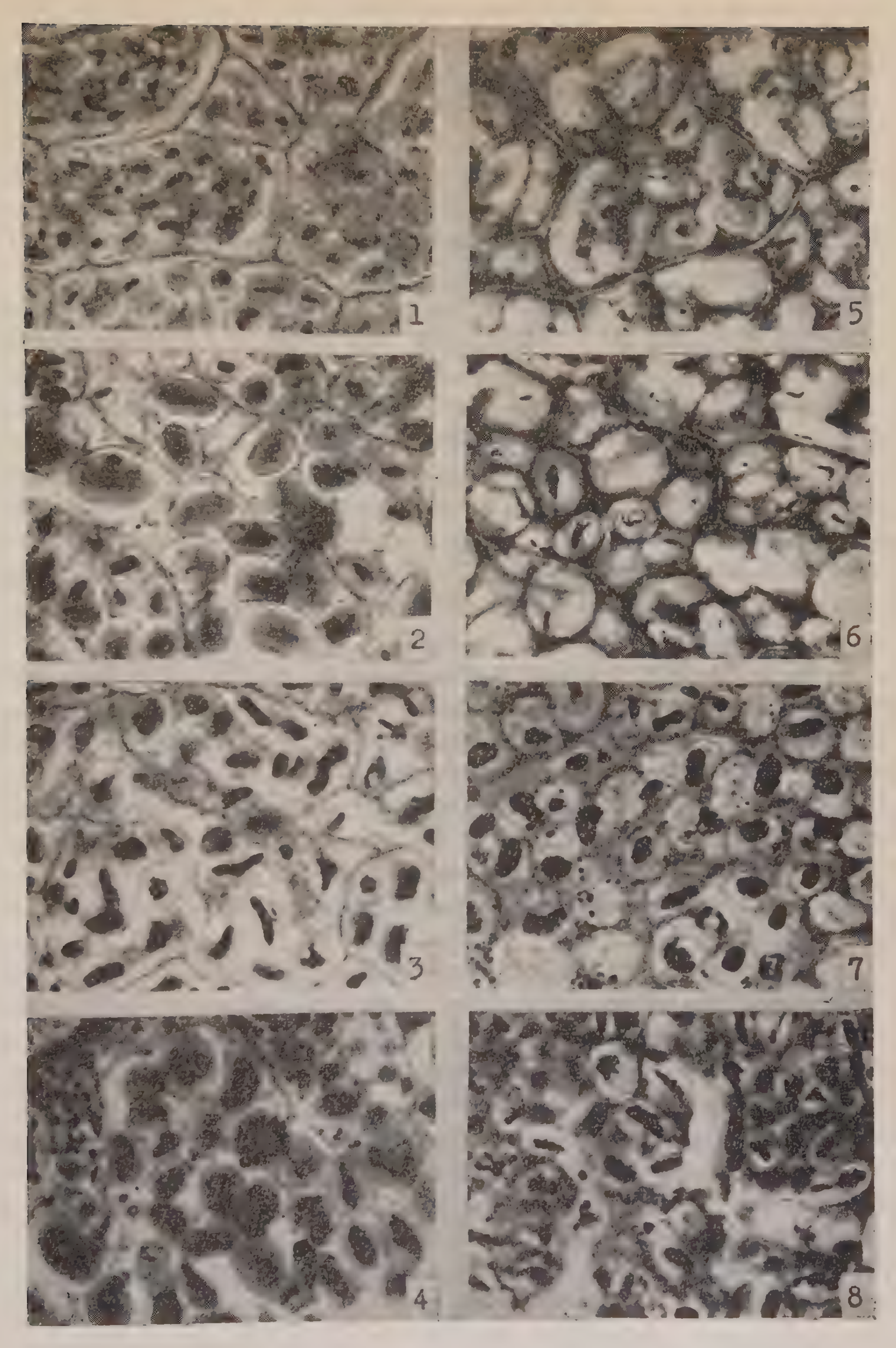
Dans une précédente Note [1], nous avons décrit l'influence d'un traitement glucosé sur la structure cytologique du malt. Du point de vue biochimique, on sait que ce traitement se traduit par une augmentation sensible de l'extrait soluble sur matières sèches (1,1 %), ainsi que par l'accroissement des matières azotées solubles (10 %) et du pouvoir protéolytique (30 %). A l'échelle cytologique, les modifications constatées consistent en une dissociation plus nettement marquée de la région sommitale des graines, plus difficile à désagréger au maltage.

D'autres résultats, obtenus cette fois grâce au traitement du malt par la gibbérelline (augmentation du pouvoir saccharifiant, 20 %, et du pouvoir cytolytique, 45 %) nous ont incité à poursuivre cette étude. L'action de l'acide gibbérellique sur l'orge au maltage a été étudiée précédemment par Sandegren [2].

Nous avons disposé de quatre échantillons de malt passés en touraille, d'origine belge : l'un a été traité, au cours des premières 48 h de la germination industrielle, par le gibbérellate de potassium, à la concentration de 0,125 mg/l; un second a subi, en plus du traitement par la gibbérelline, un traitement glucosé, en fin de germination, à raison de 3,37 % d'un sirop contenant 50 % de glucose. Les troisième et quatrième lots représentent les témoins correspondants.

Les techniques d'étude ont été précisées antérieurement [1]. Toutefois, nous n'avons pas employé cette fois le mélange fixateur de Benda. Par ailleurs, nous avons utilisé aussi le test enzymatique de Brachet.

1. *Assise protéique.* — Dans le malt ayant subi le double traitement, les cellules à aleurone montrent peu de différences par rapport à celles du témoin. Nous avons constaté cependant çà et là, dans quelques cellules de la région sommitale, la présence de granules colorés, souvent déformés, dans les grains d'aleurone, et ceci après fixation au liquide de Serra et réaction de Hotchkiss. Chez le témoin, l'élément trouvé dans les grains est plus volumineux et il est peu colorable. En raison de l'inconstance des résultats, nous pensons qu'il s'agit peut-être d'une action accidentelle et purement locale du fixateur. En outre, les cellules à aleurone retiennent plus intensément le bleu de bromophénol, mais ces différences sont difficiles à estimer.



Coupes longitudinales de malt, région sommitale, proche du subaleurone; 1-4, fixation Zenker, réaction de Hotchkiss; 5-8, fixation Serra, coloration au bleu de bromophénol; 1 et 5, sans traitement; 2 et 6, traitement glucosé; 3 et 7, traitement par la gibbérelline et par le glucose; 4 et 8, traitement par la gibbérelline seule (G × 600).

Dans le malt traité par la gibbérelline seule, les cellules à aleurone sont plus densément teintées par ce même réactif. Celles de la région sommitale présentent également après la réaction de Hotchkiss une coloration plus vive, souvent rouge orangé, différente de celle qu'on observe normalement. Enfin, dans cette même région, des modifications notables affectent nombre de cellules. Certaines présentent une grande cavité interne où aucun élément ne peut être mis en évidence. Leur cytoplasme, ainsi que celui d'autres cellules voisines, est dense et d'aspect granuleux. Les alvéoles aleuriques n'y sont plus identifiés.

Dans les deux séries de malts traités, les phénomènes de métachromasie sont plus importants. Ils se manifestent régulièrement dans l'étendue de l'assise protéique, sauf dans la région basale et, dans la région sommitale du malt traité par la gibbérelline seule, chez quelques cellules qui paraissent détériorées et sont alors teintées de vert. Par rapport à celles des témoins, les cellules à aleurone présentent aussi une affinité plus vive pour la pyronine après passage dans la solution de Unna. C'est surtout l'écorce des grains qui est colorable et elle est souvent sertie de fins granules. Cette affinité disparaît en partie lorsque les préparations sont traitées préalablement par la ribonucléase. Mais, dans ce cas, la pyronine est parfois retenue par les globoïdes.

2. *Cellules à amidon.* — Une action beaucoup plus marquée des deux séries de traitements affecte ces cellules. Elle se traduit, d'une part, par une destruction plus massive des parois cellulaires, dans la région sommitale des graines. Mais, tandis que dans le malt qui a été traité à la fois par la gibbérelline et par le glucose, ces parois, bien que très fines et souvent détériorées, sont encore présentes (*fig.* 3 et 7), par contre, après traitement par la gibbérelline seule, elles ont totalement disparu (*fig.* 8), ou ne peuvent être identifiées qu'au voisinage de l'assise protéique dans le subaleurone (*fig.* 4).

D'autre part, les grains d'amidon eux-mêmes sont profondément altérés. Dans la moitié supérieure de la graine, l'ensemble des grains présente un aspect de pierre-ponce, en raison de l'accroissement de taille des hiles. Au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la région sommitale, les grains deviennent de plus en plus difformes et ne sont généralement plus identifiables dans la portion voisine de l'embryon. Enfin, à quelques assises seulement en dessous du subaleurone, on constate la présence de nombreux granules.

Ces diverses modifications sont les plus accentuées chez le malt qui a reçu le double traitement. Les grains d'amidon ne sont alors que faiblement colorés par la liqueur de Schiff, après action de l'acide périodique (*fig.* 3).

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3211.
(2) Brauerei, *Wiss. Beih.*, 11, 1958, p. 231 et *E. B. C.*, 1959, p. 278.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de l'organisation du cytoplasme dans la cellule centrale et l'oosphère du* Pinus Laricio *Poir.* (*var.* austriaca). Note (*) de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Pendant le développement des cellules centrales le cytoplasme est progressivement envahi et compartimenté par de nombreux systèmes membranaires. A la fin de cette évolution le décollement des deux feuillets, qui constituent chaque membrane, fait apparaître de nombreuses vacuoles coiffant des enclaves cytoplasmiques de dimensions variées.

Le cytoplasme de l'oosphère mûre du *Pinus Laricio* montre, en microscopie électronique, une organisation assez singulière. Il est, pour sa plus grande part, formé de boutons cytoplasmiques faisant profondément saillie à l'intérieur de vacuoles, tout en demeurant unis à la trame cytoplasmique fondamentale. De ce fait les vacuoles de l'oosphère apparaissent, en section, comme des anneaux ou des croissants ceinturant ces boutons de cytoplasme ([1]).

La taille et l'organisation de ces derniers sont très variées. Les uns, très nombreux, ont de petites dimensions et une organisation assez simple. Ils sont formés de cytoplasme avec ses inclusions courantes. Les autres constituent de larges enclaves d'une organisation plus complexe. Leur contenu est généralement fragmenté, par des systèmes de membranes doubles, en plusieurs masses cytoplasmiques, qui contiennent, à leur tour, des boutons de cytoplasme absolument comparables à ceux qu'on observe dans le cytoplasme fondamental.

Cette structure se construit entièrement pendant la croissance de la cellule centrale, cellule qui précède l'oosphère et l'engendre par une division très inégale, laissant au gamète femelle la presque totalité du cytoplasme.

Le contenu des jeunes cellules centrales est formé par une matrice cytoplasmique, très transparente aux électrons, contenant des mitochondries, des dictyosomes, et des vésicules endoplasmiques particulièrement abondantes au voisinage de la membrane ectoplasmique et du noyau (*fig.* 1). On y observe, en plus, un type d'inclusions très caractéristiques de ces cellules et étroitement associées à l'évolution ultérieure de leur cytoplasme. Il s'agit de systèmes membranaires, étalés dans le cytoplasme, dont les profils dessinent, dans les coupes, des tracés variés. Certains, circulaires, ont l'apparence de contours vacuolaires (*fig.* 2), d'autres forment des arcs de cercle, plus ou moins ouverts sur le cytoplasme (*fig.* 1). Enfin, en s'emboîtant les uns dans les autres ils constituent parfois des formations plus complexes.

Dans la mesure où l'on peut définir avec précision la forme de ces systèmes, d'après les profils observés, il doit s'agir de surfaces membranaires en forme de dômes, ou de poches, entourant des portions de cytoplasme,

sans toutefois les isoler complètement. L'ampleur de ces formations est très variable et l'on trouve déjà entre elles des différences de taille comparables à celles que l'on remarque entre les divers types d'enclaves cytoplasmiques de l'oosphère mûre.

L'observation de ces surfaces membranaires, dans les cellules jeunes, n'a pas permis de savoir si elles sont formées par un ou par deux feuillets accolés. Par contre, dans les cellules centrales plus âgées, deux feuillets distincts définissent le caractère double de ces membranes, pendant les stades plus avancés du développement (*fig.* 4).

Dans ces dernières cellules les îlots de cytoplasme, ceinturés par des enveloppes membranaires de petit diamètre, sont devenus très denses aux électrons et apparaissent alors, dans le cytoplasme fondamental, comme de multiples enclaves sombres (*fig.* 3). Par contre, le contenu des enveloppes membranaires de grande taille demeure encore très clair aux électrons.

De nouveaux systèmes membranaires apparaissent dans le cytoplasme non engagé dans les formations précédentes (*fig.* 3). En s'incurvant, ils délimitent surtout de petites enclaves cytoplasmiques. La multiplication des membranes aboutit, progressivement, à un cloisonnement très poussé du cytoplasme de la cellule centrale.

Le contenu cytoplasmique des larges enveloppes membranaires est le dernier à s'organiser. La densité de la matrice cytoplasmique s'y accroît tandis que des systèmes internes de membranes doubles apparaissent et se développent (*fig.* 5). Ces derniers cloisonnent la grande enclave primitive en compartiments plus ou moins réguliers (*fig.* 6) où, finalement, des éléments membranaires peu étendus entourent de petites portions de cytoplasme identiques à celles qui sont apparues plus tôt dans le cytoplasme fondamental des jeunes cellules centrales.

Dans un dernier temps les deux feuillets, qui constituent ces systèmes membranaires, s'écartent et forment de multiples vacuoles qui coiffent des enclaves cytoplasmiques de taille et d'organisation très diverses (*fig.* 7).

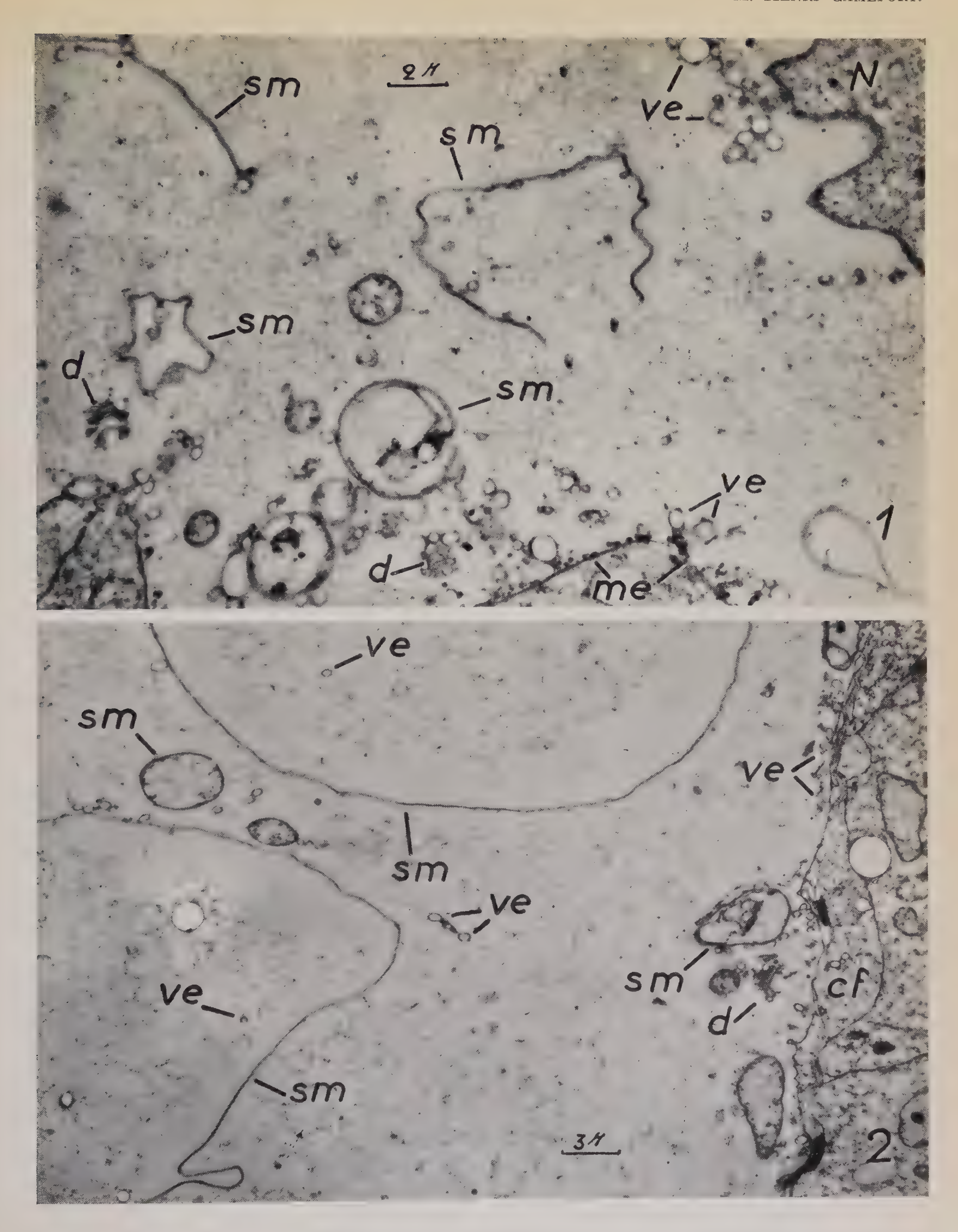
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Portion de cytoplasme d'une cellule centrale jeune contenant des profils de systèmes membranaires de tailles et d'aspects variés (G × 4 300). (*d*, dictyosome; *me*, membrane ectoplasmique; *N*, noyau; *sm*, système membranaire; *ve*, vésicule endoplasmique.)

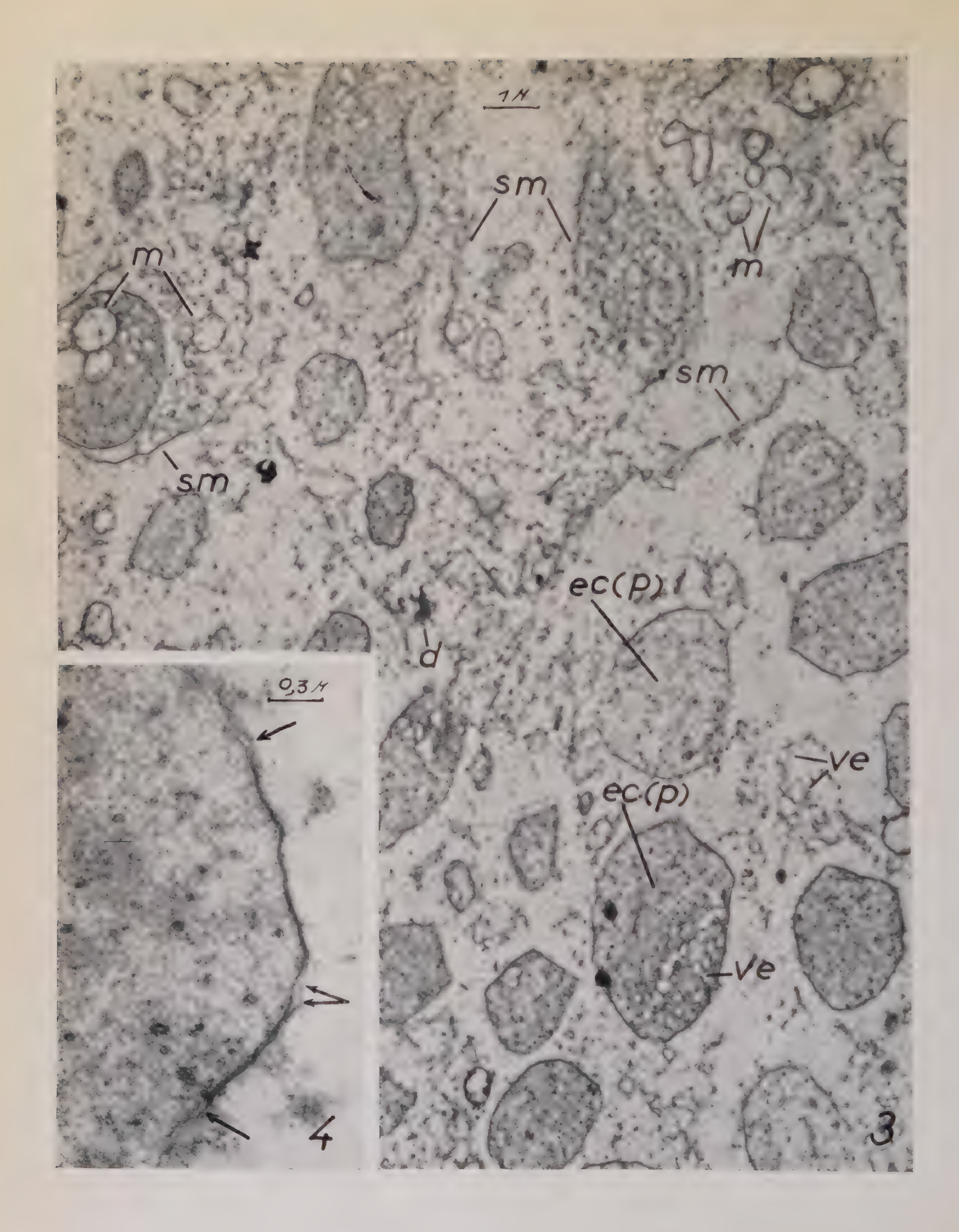
Fig. 2. — Deux grands systèmes membranaires dont les profils ont l'apparence de contours vacuolaires (G × 3 000). (*cf*, cellule folliculeuse; *d*, dictyosome; *sm*, système membranaire; *ve*, vésicule endoplasmique.)

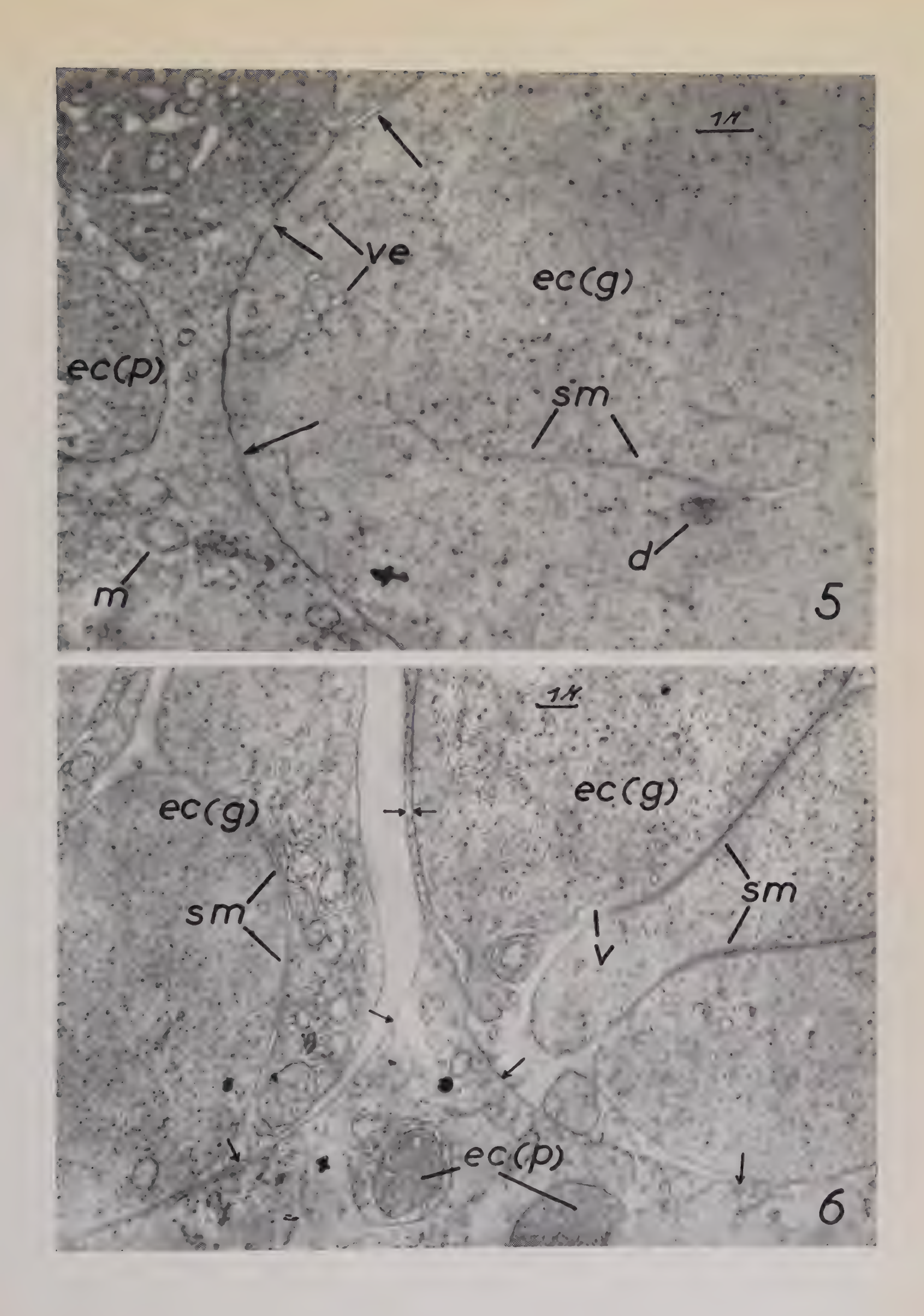
Fig. 3. — Territoire cytoplasmique d'une cellule centrale plus âgée montrant des petites enclaves de cytoplasme dense aux électrons et des systèmes membranaires en formation. Quelques-uns de ces systèmes sont, en certains points de leurs parcours, dilatés en vésicules (G × 9 500). [*d*, dictyosome; *ec* (*p*), enclave cytoplasmique de petite dimension; *m*, mitochondrie; *sm*, système membranaire; *ve*, vésicule endoplasmique.]

Fig. 4. — Portion marginale d'une enclave de cytoplasme dense montrant la membrane double qui la limite (G × 34 000).



2 μ
sm
sm
ve
N
sm
d
sm
ve
d
me
1
ve
sm
sm
ve
ve
ve
sm
cf
sm
d
3 μ
2


1μ
sm
m
m
sm
sm
ec(p)
d
0,3μ
ve
ec(p)
ve
4
3


1μ
ve
ec(g)
ec(p)
sm
d
m
5
1μ
ec(g)
ec(g)
sm
sm
v
ec(p)
6

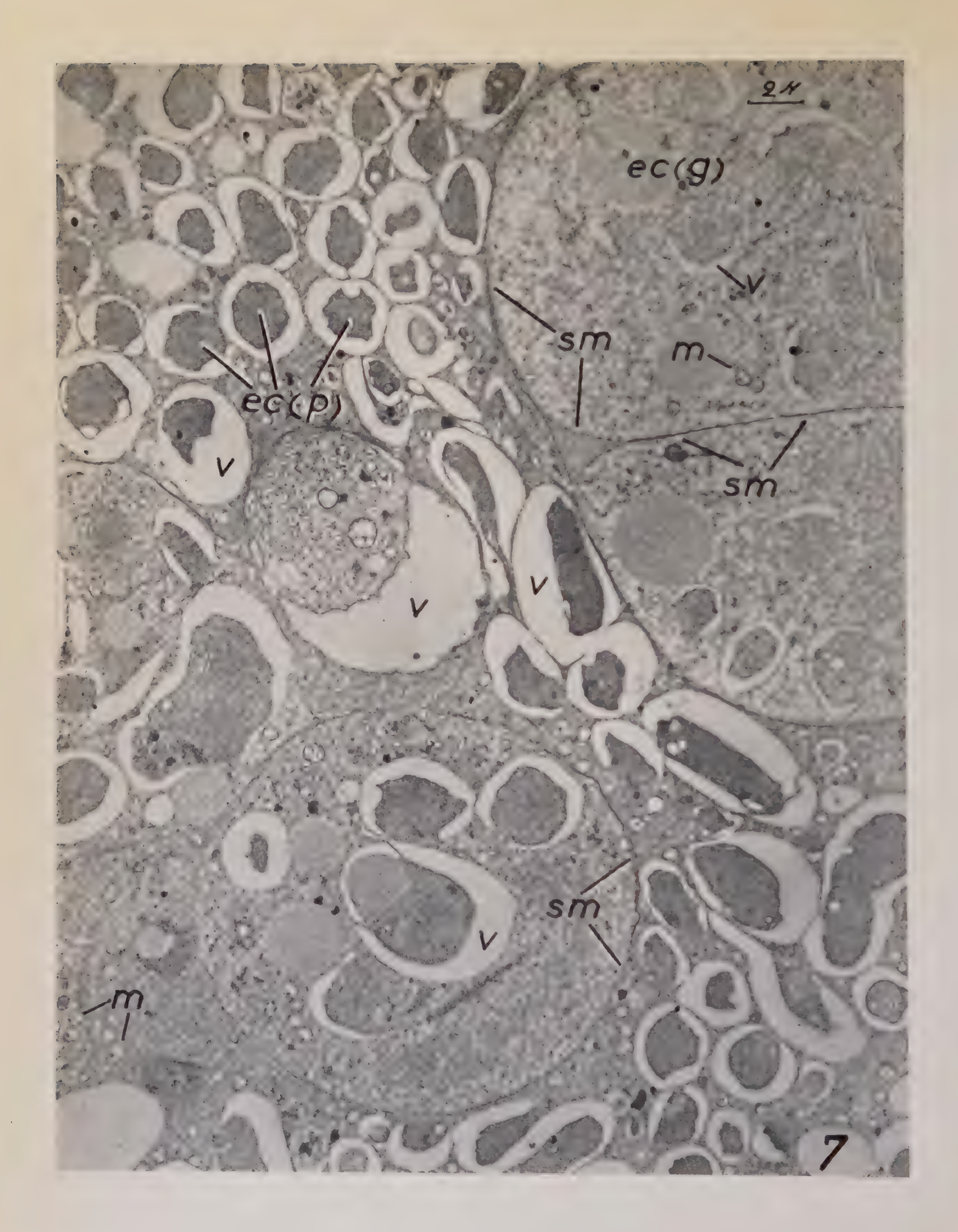

2μ
ec(g)
v
sm
m
ec(p)
v
sm
v
v
v
sm
m
7

Fig. 5. — Apparition des premiers systèmes membranaires à l'intérieur d'une enclave cytoplasmique de grande dimension (les flèches indiquent la membrane double qui limite cette enclave) (G × 10 500). [*d*, dictyosome; *ec* (*g*), grande enclave cytoplasmique; *ec* (*p*), petite enclave cytoplasmique; *m*, mitochondrie; *sm*, système membranaire.]

Fig. 6. — Deux grandes enclaves dont le contenu est fragmenté par plusieurs systèmes membranaires (les flèches indiquent les bords de ces deux enclaves) (G × 7 000). [*ec* (*g*), grande enclave cytoplasmique; *ec* (*p*), petite enclave cytoplasmique; *sm*, système membranaire; *ve*, vésicule endoplasmique.]

Fig. 7. — Portion de cytoplasme d'une oosphère mûre montrant de multiples vacuoles (*v*) entourant des petits boutons de cytoplasme. Une grande enclave cytoplasmique est visible en haut et à droite de la photographie; une autre, plus petite, s'observe plus bas (G × 5 000). [*ec* (*g*), grande enclave cytoplasmique; *ec* (*p*), petite enclave cytoplasmique; *m*, mitochondrie; *sm*, système membranaire; *v*, vacuole.]

La formation de vacuoles par ce processus est très fréquente. Elle n'est cependant pas générale et nous avons pu observer des oosphères mûres, peu vacuolisées, où le cytoplasme est parcouru par un système compliqué de membranes doubles dont les deux feuillets sont restés accolés.

L'observation en microscopie photonique avait montré, dans les cellules centrales des Pins, un cytoplasme chargé d'innombrables « vacuoles » où s'accumulaient, finalement, des grains de « vitellus ». Il a déjà été indiqué que ce « vitellus » est, en fait, du cytoplasme [1]. Il semble aujourd'hui que ces multiples vacuoles n'existent pas, elles non plus, dans les cellules centrales jeunes. L'apparence « vacuolaire », en microscopie photonique, paraît due à l'existence de nombreux systèmes membranaires intra-cytoplasmiques de forme grossièrement sphériques.

Les vacuoles n'apparaissent qu'ensuite par le décollement des deux feuillets, qui constituent ces systèmes membranaires multiples.

(*) Séance du 23 mai 1960.

[1] H. CAMEFORT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1568.

(*Laboratoires de Botanique de la Sorbonne et de l'École Normale Supérieure.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie du* Calvoa orientalis *Taub.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

Trois Mélastomacées appartenant aux genres *Oxyspora*, *Clidemia* et *Calvoa* ont été jusqu'ici étudiées avec toute la précision que réclament les recherches embryogéniques. Comme les autres Myrtales dont l'embryogénie nous est connue, elles se rattachent à l'archétype du *Myosurus minimus*, tout en se rapprochant plus particulièrement des Myrtacées.

Les seules données parfaitement précises sur l'embryogénie des Mélastomacées se limitent à deux espèces qui, appartenant aux genres *Oxyspora* [1] et *Clidemia* [2], se rattachent à la famille embryogénique du *Myosurus minimus* [3]. De très belles figures ont été publiées également par K. Subramanyam au sujet du *Leandra cordifolia* Cogn., de l'*Osbeckia cupularis* Don., de l'*Osbeckia hispidissima* Wt. [4], du *Sonerila Wallichii* Benn. [5] et du *Melastoma malabathricum* L. [6]; elles ne forment jamais de séries assez complètes pour qu'il soit possible de rattacher les formes embryonnaires plutôt à la famille embryogénique du *Myosurus minimus*, dans la première période de la classification de R. Souèges [3], que, dans la seconde période, à la famille embryogénique de l'*Hypericum perforatum*.

Afin de compléter, à cet égard, nos connaissances, nous nous sommes proposé d'établir avec précision les lois qui président à l'édification de l'embryon chez le *Calvoa orientalis* Taub.

A partir du proembryon bicellulaire (*fig.* 1) s'édifie une tétrade de la série A_2 (*fig.* 3 à 5). Parfois la cellule *cb* du proembryon bicellulaire se cloisonne plus précocement que la cellule apicale, *ca* (*fig.* 2); ce fait, que nous avons déjà observé chez le *Clidemia hirta* D. Don [2], pourrait expliquer la production, dans d'autres espèces, de formes à trois à quatre cellules en file, deux ou trois éléments provenant de *cb*, alors que *ca* n'est pas encore cloisonné (*Leandra cordifolia* Cogn., certains *Osbeckia*). Les quadrants sont rapidement produits, avant toute division dans les cellules-filles de *cb* (*fig.* 6 et 7); peu de temps avant la formation des octants ou seulement après qu'ils se sont formés, *ci* se partage généralement en deux éléments que sépare une paroi oblique et la cellule intermédiaire *m* de la tétrade se cloisonne ensuite verticalement ou obliquement (*fig.* 8 à 12). Le dermatogène s'identifie tout d'abord au niveau des octants inférieurs (*fig.* 13), puis aux dépens des octants supérieurs (*fig.* 14); *m* et *ci* demeurent souvent bicellulaires jusqu'au moment où une cloison oblique isole, au niveau de *m*, une cellule triangulaire s'appuyant sur la face inférieure de l'étage *l'*. L'étage *l* fournit la partie cotylée *sensu lato*, l'étage *l'*, la partie hypocotylée. La cellule triangulaire, isolée en *m*, se cloisonne verticalement tout d'abord, puis se divise par des parois transversales, en deux étages de quatre cellules qui prolongent, l'un, la zone externe et, l'autre, la zone interne du périblème. *Ces deux tétrades superposées forment ensemble les initiales de l'écorce au sommet radiculaire* (*fig.* 15 à 25). La coiffe tire son origine des cellules de *m*, situées en dessous des initiales de l'écorce (*fig.* 21 à 24;) elle est encore très réduite dans l'embryon adulte, les cellules du dermatogène hypocotylé n'ayant pas encore subi de divisions à proximité de l'étage *m* (*fig.* 25 et 26).

Le suspenseur est formé de quelques grosses cellules qui se résorbent assez rapidement quand débute la différenciation des cotylédons.

En définitive, l'embryogénie du *C. orientalis* s'apparente étroitement à celle de deux autres Mélastomacées, le *Clidemia hirta* D. Don [2] et

l'*Oxyspora paniculata* DC. ([6]). Les trois espèces appartiennent à la famille embryogénique du *Myosurus minimus* et ne présentent que des différences minimes entre elles.

Les Mélastomacées de ce type sont très proches des autres Myrtales dont l'embryogénie nous est actuellement connue, mais c'est surtout aux Myrtacées qu'elles s'apparentent étroitement. Chez le *Myrtus communis* L. ([7]), la division de *ci* est transversale comme chez les *Clidemia*.

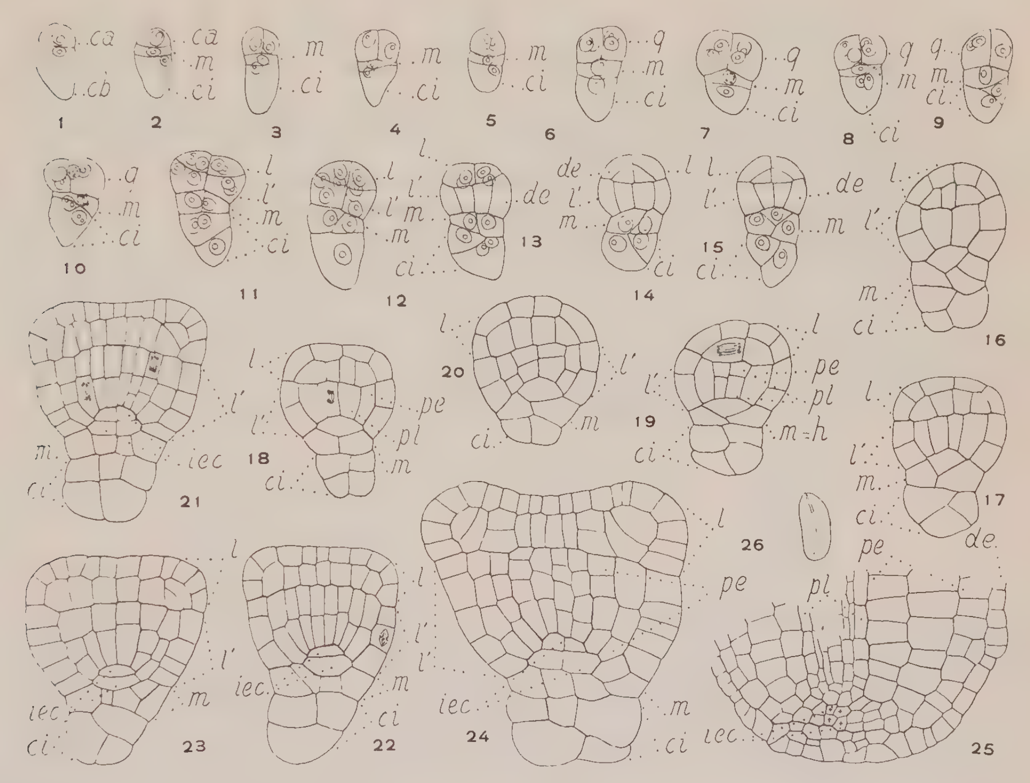


Fig. 1 à 26. — *Calvoa orientalis* Taub. — Les principaux stades du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellules, apicale et basale, du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules-filles de *cb*; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs ou partie cotylée *sensu lato*; *l'*, octants inférieurs ou partie hypocotylée; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *h*, hypophyse; *iec*, initiales de l'écorce au sommet de la racine. En 26, aspect général de l'embryon d'où sont tirés les détails de la figure 25. (G × 370; 25 pour 26.)

L'identification du dermatogène est encore plus tardive que chez les Mélastomacées au niveau de l'étage *l*, puisque les octants supérieurs ne prennent tout d'abord que des cloisons anticlines. La première paroi est verticale en *m* et, de même que chez les *Oxyspora*, la différenciation des initiales de l'écorce de la racine est assez longtemps retardée.

Les Mélastomacées présentent également avec les autres Myrtales les plus étroites affinités. Cependant, chez les Œnothéracées et chez les Lythracées, la séparation du dermatogène se fait simultanément au niveau des deux étages d'octants et la première cloison en *ci* est toujours transversale;

souvent, elle est également transversale, en verre de montre, dans la cellule hypophysaire. Il semble enfin que le sommet radiculaire soit occupé par un seul étage d'initiales de l'écorce.

Il reste à savoir si les Mélastomacées sont en définitive une famille vraiment homogène, si certaines d'entre elles ne se rattachent pas, dans la seconde période, au type embryonomique de l'*Hypericum perforatum* [8], [9] et [10].

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) K. Subramanyam, *Phytomorphology*, 1, 1951, p. 205.

(2) P. Crété, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 374.

(3) R. Souèges, *Embryogénie et Classification. Essai d'un système embryogénique.* Partie spéciale : *Première période du système*, Paris, 1948.

(4) K. Subramanyam, *J. ind. bot. Soc.*, 21, 1942, p. 69.

(5) K. Subramanyam, *Proc. ind. Acad. Sc.*, B, 19, 1944, p. 115.

(6) K. Subramanyam, *J. ind. bot. Soc.*, 27, 1948, p. 11.

(7) R. Souèges, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 548.

(8) A. Lebègue, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 429; 239, 1954, p. 616; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 95, 1948, p. 173; 99, 1952, p. 310; 100, 1953, p. 41; 102, 1955, p. 503.

(9) R. Souèges, *Embryogénie et Classification. Essai d'un système embryogénique.* Partie spéciale : *Deuxième période du système*, Paris, 1951.

(10) R. Souèges et P. Crété, *Année biol.*, 28, 1952, p. 9.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Différence de comportement de quelques variétés d'avoine* (Avena sativa *L.*) *en présence de manganèse soluble et insoluble.* Note (*) de M. **Maurice Charlanes**, présentée par M. Raoul Combes.

Les variétés d'Avoine étudiées : *Scotch Potato* (S. P.), *Grand Mogol* (G. M.), *Multigrap* (M.) ont été choisies en raison de leur comportement différent sur sol carencé en manganèse [Coïc et Coppenet ([1])]. Ces auteurs signalent *Scotch Potato* comme assez résistante, *Multigrap* et *Grand Mogol* comme très sensibles à cette carence.

Les teneurs en manganèse des plantes se développant en plein champ sur sol non carencé ($3{,}70.10^{-6}$ extrayables à l'acétate d'ammonium) ont mis en évidence de très nettes différences dans l'absorption du manganèse, la variété résistante S. P. en absorbant plus que chacune des deux variétés sensibles G. M. et M. (tableau I).

Tableau I.

Teneur en manganèse (10^{-6}) *des variétés d'avoine cultivées sur sol non carencé.*

	Caryopses.	Pailles.
M	29,9	14
GM	32,3	28,9
SP	51	39,5

Les réserves du sol en manganèse étant de natures très différentes, allant de formes très facilement assimilables où le manganèse est sous forme de Mn^{++}, à des formes pratiquement insolubles comme le bioxyde de manganèse, il nous a paru intéressant d'étudier le comportement de ces trois variétés en présence du manganèse apporté sous forme soluble et insoluble.

A cet effet des cultures sur solution nutritive ont été entreprises.

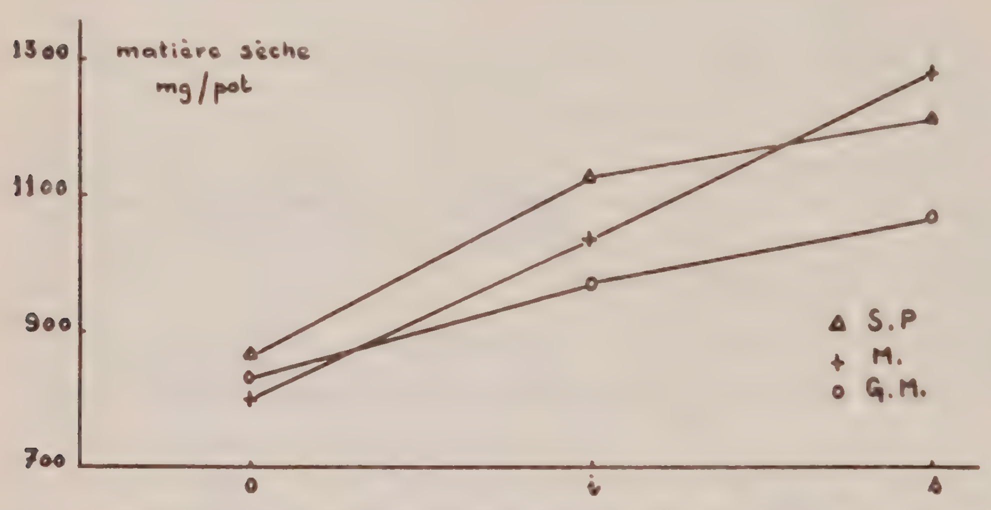
Mode opératoire. — Nous nous sommes inspiré en partie des techniques utilisées par Bromfield ([2]). Après germination aseptique en boîte de Petri les trois variétés d'avoine sont transplantées dans des bêchers en polythène de 250 ml. Ces pots, contenant 350 g de sable lavé à l'acide chlorhydrique reçoivent 60 ml de solution nutritive d'Arnon ([3]) sans manganèse, à laquelle on ajoute les quantités voulues de cet élément. Il y a cinq plantes par pot et chaque traitement comporte trois répétitions. Chaque pot est maintenu tous les jours à poids constant par apport d'eau déminéralisée, et tous les deux jours pendant la période de croissance on ajoute un supplément de 20 ml de solution nutritive.

La végétation s'est poursuivie à l'air libre en serre grillagée et la récolte est effectuée au stade 5 feuilles, 2 talles (nécroses bien développées sur les plantes n'ayant reçu aucun apport de manganèse).

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° *Absorption du manganèse soluble* ($MnCl_2$). — Pour les différentes doses apportées (0, 0,1 et 0,3 μg/l) les variétés sensibles mobilisent cet élément au moins aussi bien que la variété résistante (tableau II).

2° *Utilisation comparée d'une forme soluble* (Cl_2Mn) *et d'une forme insoluble* (MnO_2). — La quantité apportée est uniforme : 1 mg de manganèse par pot à l'exception du témoin qui ne reçoit pas de manganèse.



o, sans Mn; *i*, 1 mg Mn (MnO_2) par pot; *s*, 1 mg Mn ($MnCl_2$) par pot.

Tableau II.

Absorption du manganèse par les avoines cultivées sur milieu nutritif renfermant différentes doses de manganèse.

Quantités de manganèse ajoutées (μg/l).	Variétés.	Poids sec (mg/pot).	Teneur en manganèse (10^{-6} de la M.S.).
0	SP	519	3
	GM	452	2
	M	516	3
0,1	SP	676	18
	GM	488	21
	M	766	14,5
0,3	SP	850	33,5
	GM	608	49
	M	671	49

Les résultats rassemblés dans la figure 1 et le tableau III font ressortir :

a. Une meilleure utilisation des formes solubles par rapport aux formes insolubles qui se traduit, pour les trois variétés, par une production plus élevée.

b. Une meilleure assimilation des formes insolubles par la variété résis-

tante par rapport aux variétés sensibles (poids sec et teneurs en manganèse plus élevés pour S. P.).

TABLEAU III.

Teneur en manganèse (10^{-6} de M.S.).

	0.	Mn(*i*).	Mn(*s*).
SP	5	55	265
GM	4	33	416
M	4	34	249

D'autres expériences conduites de façon différente nous ont fourni des nombres analogues. Il semblerait donc, d'après ces résultats, que la variété *Scotch Potato* soit plus capable d'utiliser les formes de manganèse difficilement assimilables, ce qui expliquerait les résultats trouvés en plein champ.

Nous avons pensé que cette propriété pouvait être due à une plus grande acidification du milieu par cette variété au voisinage des racines permettant ainsi une meilleure utilisation du manganèse insoluble.

Des expériences en cours semblent confirmer cette hypothèse de travail. Par chromatographie nous avons en effet mis en évidence des teneurs en acides organiques nettement supérieures dans les racines de *Scotch Potato* par rapport aux deux autres variétés. Nous poursuivons actuellement nos recherches dans ce sens.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) Y. COIC, M. COPPENET et Mlle MAUVISSEAU, *C. R. Acad. Agr.*, 5, 1952, p. 209.

(2) S. M. BROMFIELD, *Plant and Soil*, 10, nº 2, 1958, p. 147-159.

(3) HEWITT, *Commonwealth Agricultural Bureaux*, Tech. Comm. nº 22, 1952.

(*Laboratoires d'Agronomie et de Physiologie végétale de l'École nationale supérieure agronomique de Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Cultures aseptiques de plantules de Blé séparées de l'albumen : action de l'acide gibberellique.* Note (*) de Mlle **Camille Bulard**, transmise par M. Henri Gaussen.

En supprimant les téguments et l'albumen de grains de Blé (variété Vimorin 27), préalablement trempés dans l'eau pendant 5 à 6 h, et en cultivant ensuite les « embryons » isolés sur un milieu synthétique simple et glucosé, j'ai constaté que la croissance du coléoptile et de la première feuille est visiblement affectée. Le *coléoptile* présente une croissance plus lente et de plus courte durée. La *première feuille*, après 3 ou 4 jours de germination, n'emplit encore que la moitié du coléoptile; sa croissance s'accélère par la suite, mais ses dimensions restent toujours inférieures à celles qu'elle possèderait sur une plantule encore pourvue de l'albumen. *Le premier entre-nœud* qui s'accroît tardivement, et seulement lors d'une culture à l'obscurité, ne semble pas atteint par la suppression de l'albumen, tout au moins jusqu'au 13e jour de germination, date limite de ces observations.

En raison des déficiences qu'il manifeste ainsi lors de sa culture *in vitro*, l'embryon de Blé constitue un excellent matériel expérimental lorsqu'il s'agit d'étudier, sur un organisme intact, le mode d'action de substances susceptibles de stimuler la croissance. C'est l'influence de l'acide gibbérellique qui a été envisagée au cours de cette étude.

Des caryopses sont laissés 5 à 6 h dans l'eau avant que soit effectuée l'extraction aseptique des embryons. A l'ensemencement, ceux-ci sont disposés de telle sorte que le scutellum repose seul à la surface du milieu nutritif. Le milieu témoin est constitué par une solution de Knop diluée de moitié et additionnée de 30 g/l de glucose et 8 g/l de gélose.

A ce milieu on ajoute éventuellement de l'acide gibberellique [1] (AG) à des concentrations allant de 0,01 à 1 mg/l.

Les modalités d'action d'AG sont similaires aux différentes concentrations essayées, mais c'est à 1 mg/l que cette substance présente son maximum d'efficacité. Voici les résultats obtenus.

Tableau I.

Cultures d'embryons de Blé à la lumière diffuse.
Dimensions des organes en millimètres (moyennes de 20 plantules).
T, témoins; AG, traités à 1 mg/l d'acide gibberellique.

	Coléoptile.		1re feuille.		1er entre-nœud.	
Jours.	T.	AG.	T.	AG.	T.	AG.
3	20	23	11	12	–	–
4	27	33	19	18	–	–
5	27	33	26	27	–	–
7	–	–	42	47	–	–
8	–	–	56	63	–	–
9	–	–	82	97	–	–
11	–	–	98	118	–	–
15	–	–	129	156	2	3

TABLEAU II.

Cultures d'embryons de Blé à l'obscurité.

	Coléoptile.		1re feuille.		1er entre-nœud.	
Jours.	T.	AG.	T.	AG.	T.	AG.
3	31	40	14	16	–	–
4	38	48	21	23	–	–
5	45	57	36	38	2	10
7	45	60	53	57	5	35
10	45	60	81	78	10	60
13	–	–	114	106	18	87

— Le *coléoptile* bénéficie donc de l'apport d'AG dans les séries réalisées à la lumière et à l'obscurité, mais dans ce dernier cas surtout, sa croissance est plus rapide et de plus longue durée.

— AG n'agit sur la croissance de la *première feuille* que lors de cultures à la lumière et l'effet obtenu n'est perceptible qu'assez tardivement (après le 7e jour).

L'allongement du *premier entre-nœud* à l'obscurité est plus précoce et devient extrêmement rapide en présence d'AG, conduisant à des plantules d'aspect bien particulier. A la lumière le premier entre-nœud ne s'allonge pas, qu'il y ait ou non apport d'AG dans le milieu de culture.

Les résultats positifs obtenus avec AG sur la croissance du premier entre-nœud (obscurité), et sur celle de la première feuille (lumière), sont en accord avec les propriétés connues de cette substance. En revanche, on peut s'étonner de ne pouvoir déceler aucune amélioration de croissance de la première feuille lors de cultures à l'obscurité. Sur ce matériel expérimental (première feuille de Blé), et précisément à l'obscurité, l'efficacité des gibbérellines a cependant été maintes fois démontrée, mais il s'agissait alors de premières feuilles développées sur des plantules en germination naturelle. Doit-on en conclure que la première feuille de Blé, qui croît à l'obscurité et sur une plantule dépourvue d'albumen cultivée sur un milieu nutritif, est devenue incapable de réagir à AG ? Assurément non, car l'efficacité d'AG sur la croissance de cette première feuille peut en réalité être mise en évidence, à condition de s'adresser non plus à la feuille intacte et encore attachée à la plantule, mais à un fragment de celle-ci prélevé dans sa zone d'élongation.

Ces résultats ont été obtenus en pratiquant un « test feuille » voisin de celui de Radley [2], ou de Van Overbeek et coll. [3], mais réalisé avec des feuilles prélevées sur des plantules dépourvues d'albumen.

Dans ce but, on utilise des plantules de 6 jours, développées à l'obscurité et provenant de cultures aseptiques d'embryons isolés réalisées selon les méthodes précédemment décrites et sur milieu témoin. Des segments de 5 mm sont prélevés à 5 mm de la base de premières feuilles dont la longueur atteint 50 à 55 mm. La croissance de ces segments foliaires est appréciée après 48 h d'incubation dans une solution tampon de pH 5 contenant ou non AG à différentes concentrations. Elle est de 2,9 mm dans la solution exempte

d'AG, de 5,1 mm avec 0,05 mg/l d'AG et de 4,80 mm avec 1 mg/l d'AG (moyennes de 15 segments par cas expérimental).

Ces résultats rappellent ceux de Kuraishi et Hashimoto (4) : L'application de gibbérelline à des plantes de Pois cultivées à la lumière amène une très nette amélioration de croissance localisée aux pétioles et plus encore aux entre-nœuds, mais qui n'intéresse pas les limbes foliaires. En revanche, des portions isolées de ces mêmes limbes foliaires réagissent positivement à la gibbérelline.

Voici donc deux exemples montrant que, dans des conditions expérimentales bien définies, certains limbes foliaires ne réagissent à AG que s'ils se trouvent séparés du reste de la plante.

Cette constatation suggère l'intervention de corrélations de croissance. Dans le cas particulier du Blé, leur nature semble se concrétiser quand on étudie le comportement de plantes intactes (plantules dépourvues d'albumen) en présence ou en l'absence d'AG. Une relation entre la première feuille et le premier entre-nœud paraît se préciser. En effet, si les conditions expérimentales sont favorables à la croissance du premier entre-nœud, ce qui est réalisé lors de cultures à l'obscurité, c'est surtout cet organe qui bénéficie des effets d'AG, tandis que la première feuille ne présente aucune amélioration de croissance. En revanche, si les cultures sont maintenues à la lumière et qu'ainsi l'élongation du premier entre-nœud ne se produise pas, la première feuille, cependant reliée à la plante entière, devient susceptible de réagir à AG, au moins après le 7e jour de culture.

A la suite de ces constatations, il semble que, dans les cas où, chez certaines espèces, la gibbérelline s'est révélée inactive sur la croissance des limbes foliaires de plantes intactes, l'interprétation des résultats pourrait être utilement envisagée sous l'angle des corrélations de croissance.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) L'acide gibbérellique nous a été fourni par les Établissements Lilly et Co., Indianapolis.

(2) M. Radley, *Ann. Bot.*, 22, 1958, p. 297-307.

(3) J. Van Overbeek, D. W. Racusen, M. Tagamy et W. J. Hugues, *Plant Physiol.* 32 Suppl., 1957, XXXII.

(4) S. Kuraishi et T. Hashimoto, *Bot. Mag.*, Tokyo, 70, 1957, p. 86-92.

GÉNÉTIQUE. — *Variations génétiques de la levure au cours de la croissance sur l'acide lactique comme seule source de carbone.* Note (*) de M. PIERRE GALZY, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'accoutumance à l'acide lactique comme seule source de carbone pour la croissance, est due, au moins en partie, à la sélection massive de mutants caractérisés par la morphologie coloniale (mutants « lisses »). La mutation « lisse » est stable en multiplication végétative. La mutation reverse (lisse vers plissé), est extrêmement rare et n'est pas sélectionnée même en milieu glucosé.

La culture prolongée, durant 50 générations cellulaires des souches 59 R et 1 258-7 *a* de *Saccharomyces cerevisiæ* sur un milieu synthétique (milieu G) où l'acide lactique est la seule source de carbone, conduit à une accoutumance caractérisée par un taux de croissance accru ([1]). Au contraire, les souches 276-3 *d* et 276-3 *br*, présentent dans les mêmes conditions un taux de croissance constant. Le mécanisme de cette accoutumance pourrait relever, soit de la sélection de mutants, soit de l'adaptation enzymatique, soit des deux phénomènes.

Dans le but de mettre en évidence des mutants éventuels nous avons étalé sur ce même milieu gélosé à 40 g/l les souches d'origines (c'est-à-dire non accoutumées) (*o*) et les souches accoutumées (*l*). Il était permis de penser que des différences de vitesse de croissance sur lactate se traduiraient par des différences de morphologie de colonies. Les souches d'origines conservées sur milieu glucosé sont étalées, soit directement, soit après avoir effectué une culture de courte durée (quelques générations cellulaires) sur le milieu à base de lactate. Les souches accoutumées ont effectué au moins 50 générations cellulaires sur lactate au moment de l'étalement. Aucune différence de taille n'a été observée entre les colonies de 59 R-*o* et de 59 R-*l*; *par contre, l'aspect des colonies présente des différences intéressantes.* La souche 59 R-*o* donne des colonies « en chou-fleur » fortement plissées et de couleur blanc mat (*fig.* A); quelques colonies cependant sont « lisses » et brillantes (*fig.* B).

Les colonies obtenues par étalement de la souche 59 R-*l* sont au contraire en majorité « lisses ». Ces différences de morphologie coloniale ne sont décelables que lorsque les colonies sont formées sur le milieu solide contenant du lactate. L'étalement sur un milieu identique mais contenant du glucose ne permet pratiquement pas de distinguer les deux types coloniaux. Nous avons déterminé le pourcentage de colonies lisses obtenues par étalement des diverses souches en expérience (tableau I).

Les caractères « colonie lisse » et « colonie en chou-fleur », sont stables et se transmettent par voie végétative. Diverses colonies lisses ou plissées ont été prélevées; après plusieurs générations cellulaires l'étalement de ces subclones permet de contrôler le type colonial de la culture : dans tous

les cas le type de la colonie initiale s'est maintenu. Cependant, lorsque la culture se prolonge, la mutation « colonie lisse » apparaît généralement dans les clones plissés. A partir d'un étalement de 59 R-*o* par exemple, nous avons isolé deux colonies plissées (clones 59 RP-5 et 59 RP-6) et deux colonies lisses (clones 59 RL-5 et 59 RL-6); ces clones ont été cultivés pendant 30 générations cellulaires sur milieu à base de lactate d'une part, sur milieu glucosé d'autre part. Le pourcentage de colonies lisses dans les diverses cultures est contrôlé par des étalements sur milieu gélosé au lactate. Les résultats sont donnés dans le tableau II dans lequel on indique le nombre de générations cellulaires effectuées sur le milieu à l'étude entre l'isolement du clone et le moment de l'étalement.

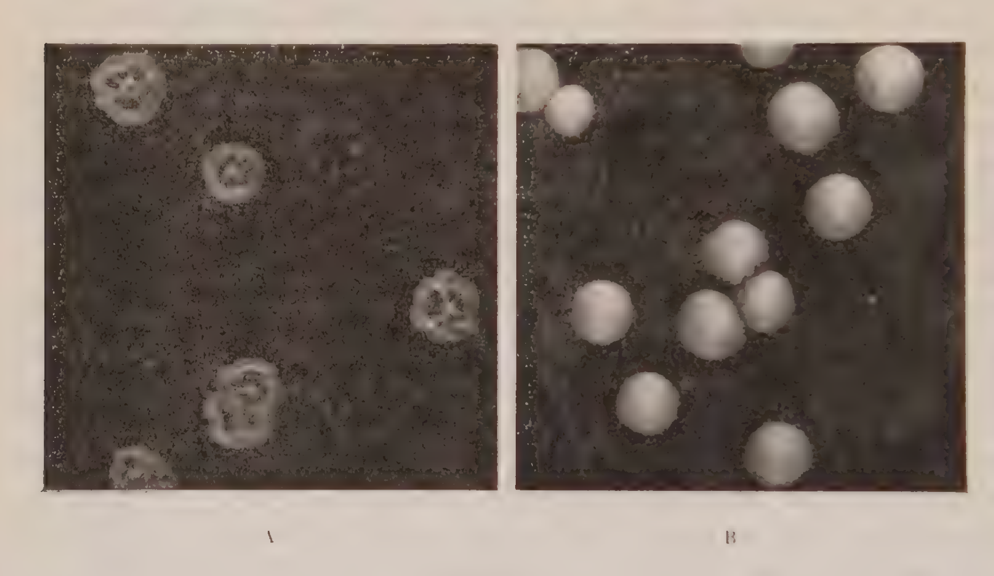

A B

Tableau I.

Pourcentage de colonies « lisses ».

Souches	59 R.	276-3 *d*.	276-3 *br*.	1 258-7 *a*
o sur glucose...........	3	0	100	0,3
o sur G lactate.........	3	0	100	0.6
l sur G lactate.........	97	0,5	100	99

Nous voyons que la mutation « colonie lisse » est apparue dans les clones plissés de 59 R aussi bien dans des cultures sur glucose que dans des cultures sur lactate. Alors que ce mutant n'est pas favorisé par la sélection naturelle dans les cultures sur glucose et s'y maintient à un très faible pourcentage, il élimine au contraire progressivement la souche plissée dans les cultures sur lactate. Il est intéressant de noter que la sélection massive du type « lisse » à partir du type « plissé » s'opère rapidement sur lactate, tandis que la sélection du type « plissé » à partir du type « lisse » n'a jamais été observée même sur glucose. La mutation reverse (lisse vers plissé) n'a été trouvée dans nos cultures qu'une seule fois.

TABLEAU II.

Pourcentage de colonies « lisses ».

Nombre de générations.	10.	15.	20.	25.	30.
Cultures successives sur du milieu liquide glucosé.					
59 RP-5	0	0	0	0	0
59 RP-6	0	0	3,5	3,5	2,5
59 RL-5	100	100	100	100	100
59 RL-6	100	100	100	100	100
Cultures successives sur du milieu liquide au lactate.					
59 RP-5	4	36	97	91	95
59 RP-6	1	5	12	27	–
59 RL-5	100	100	100	100	100
59 RL-6	100	100	100	100	100

L'augmentation de la vitesse de croissance sur lactate observée pour 59 R et 1 258-7 *a* au cours de subcultures successives dans des milieux à base de lactate s'explique donc par la sélection de mutants spontanés « colonies lisses ». Il n'a pas été observé d'accoutumance pour la souche 276-3 *d*, bien que ses colonies soient également en « chou-fleur ». L'avantage sélectif de la mutation est peut-être moins important pour cette souche qui présente un taux de croissance élevé dès la première culture sur lactate. Il se peut également que cette mutation, bien que possible, soit très rare chez cette souche. Enfin, 276-3 *br* ne peut présenter d'accoutumance puisque ses colonies sont « lisses ».

Ces résultats permettent de mettre en évidence le rôle de la sélection d'un mutant dans le mécanisme génétique de l'accoutumance. Ils n'excluent pas la possibilité qu'une adaptation enzymatique se produise également [1], [2] lorsqu'une levure est cultivée sur lactate comme seule source de carbone. L'étude de la transmission héréditaire des caractères « colonies lisses » et « colonies en chou-fleur » fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) P. GALZY et P. P. SLONIMSKI, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2423.
(2) P. GALZY et P. P. SLONIMSKI, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2556.

(*Station de Technologie agricole,
École Nationale d'Agriculture, Montpellier.*)

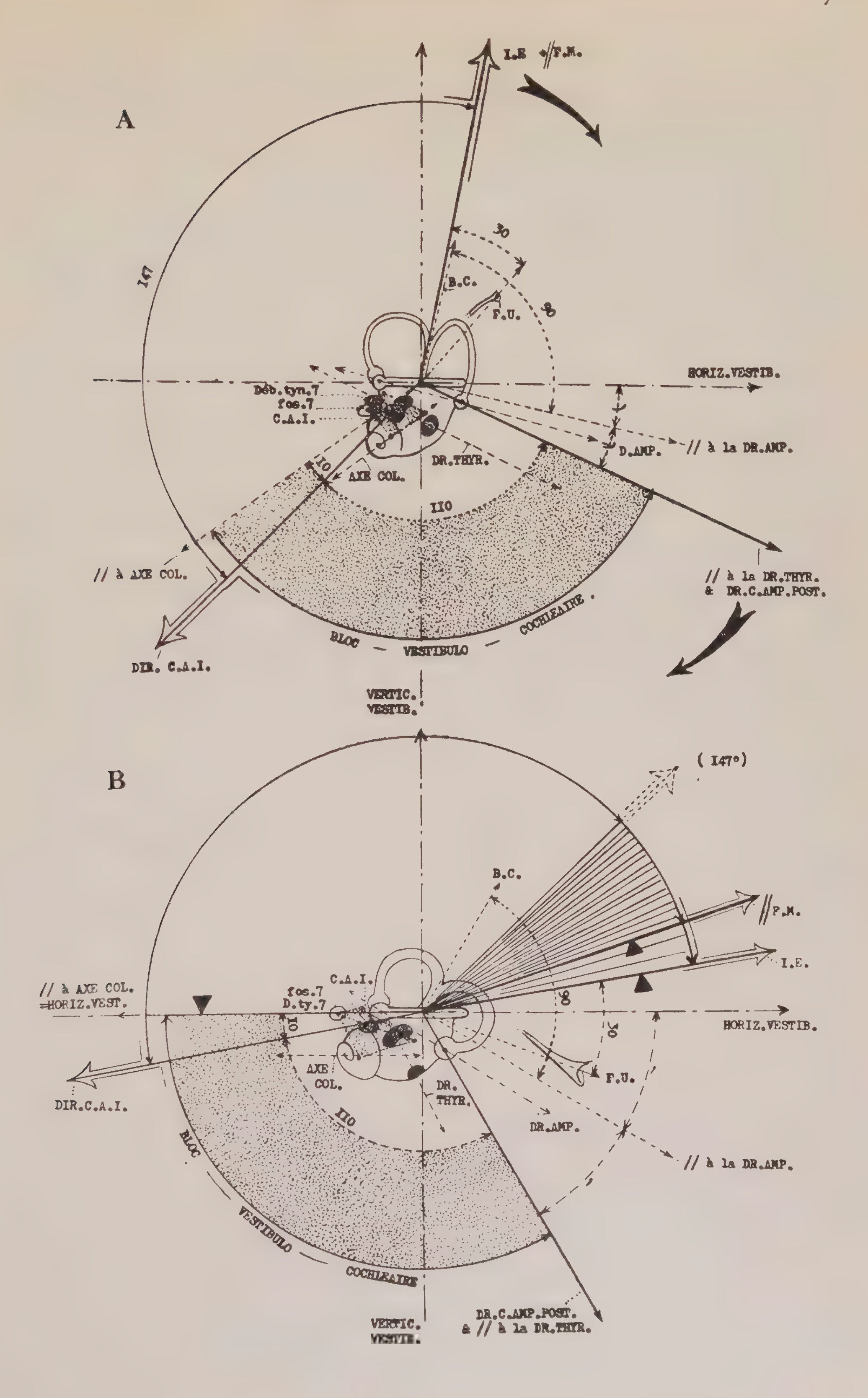
ANTHROPOLOGIE. — *Relations angulaires entre le vestibule osseux et l'arrière-crâne des Mammifères.* Note (*) de MM. **Antoine Delattre** et **Raphaël Fenart**, présentée par M. Robert Courrier.

Les images sont les projections sur le plan sagittal médian du crâne, des vues latérales externes des vestibules gauches d'un Mammifère quadrupède type, (A) et de l'Homme (B).

Ces vestibules sont orientés de telle manière que la trace du plan du canal semi-circulaire latéral soit horizontale (horizontale vestibulaire). L'axe vertical (verticale vestibulaire) est la trace du plan perpendiculaire au précédent, passant par les centres des boucles des canaux latéraux droit et gauche. Les plans se coupent suivant une droite : l'axe vestibien, dont la trace sur les images, est réduite à un point qui sera utilisé comme point de départ de directions subissant un mouvement de rotation.

L'examen des images indique : 1° des modifications dans la morphologie des vestibules et dans la position de certains de leurs éléments; 2° des changements importants dans la direction des flèches (joignant le centre de rotation à certains points, ou qui sont parallèles à certaines directions) par rapport aux axes de référence, et 3° une constance des angles compris entre ces directions notables dont l'ensemble tourne.

Trois grandes directions sont à considérer spécialement : 1° la direction du centre de l'ampoule du canal postérieur (Dr. C. Amp. Post.) avec laquelle est confondue la parallèle à la droite thyridienne (Dr. Thyr.) joignant les centres des fenêtres; 2° celle du centre du conduit auditif interne (Dir. C. A. I.), et 3° celle de l'inion externe (I. E.). Cette dernière est confondue en A (Mammifères, l'Homme exclu) avec une parallèle à la direction du *Foramen magnum* (// F. M.). Sur les figures A et B, en pointillés, le « bloc vestibulo-cochléaire » (entre la droite centro-amp. postérieure et la parallèle à l'axe columellaire, située à 10° en avant de la Dir. du C. A. I.) a même valeur angulaire (110° + 10°) mais il s'est déplacé en totalité dans le sens des aiguilles d'une montre (flèches noires) jusqu'à atteindre, en B, l'horizontale vestibulaire. Cette rotation intéresse donc : l'ampoule du canal postérieur, les deux fenêtres, le limaçon et le conduit auditif interne, ici stylisé par un quadrilatère joignant les points suivants, en projection sagittale : l'entrée du canal de Morgagni, le point central de la columelle, la fossette du facial (fos. 7) et le point canaliculaire (orifices des filets se rendant aux ampoules des canaux antérieurs et latéraux). Le débouché du facial sur la paroi interne de la caisse du tympan (déb. tym. 7), en hachures, est beaucoup plus stable. Les canaux : antérieur et latéral, ne subissent pas la rotation; et quelques éléments subissent une rotation moitié moindre que celle du bloc vestibulo-cochléaire : il s'agit de la parallèle à la droite ampullaire de Beauvieux (Dr. amp.), et de la direction de la branche


A
I.E //F.M.
147
30
B.C.
F.U.
HORIZ.VESTIB.
Déb.tyn.7
fos.7
C.A.I.
D.AMP.
// à la DR.AMP.
DR.THYR.
AXE COL.
IO
IIO
// à AXE COL.
// à la DR.THYR.
& DR.C.AMP.POST.
BLOC — VESTIBULO — COCHLEAIRE .
DIR. C.A.I.
VERTIC.
VESTIB.
B
(I47°)
B.C.
//F.M.
I.E.
C.A.I.
fos.7
D.ty.7
// à AXE COL.
=HORIZ.VEST.
IO
HORIZ.VESTIB.
30
AXE COL.
F.U.
DIR.C.A.I.
DR.
THYR.
IIO
DR.AMP.
// à la DR.AMP.
BLOC — VESTIBULO — COCHLEAIRE
VERTIC.
VESTIB.
DR.C.AMP.POST.
& // à la DR.THYR.

commune aux canaux : antérieur et postérieur (B. C.) qui fait avec la précédente un angle de 90°. Ces déplacements n'ont pu se produire sans un accroissement sus-ampullaire postérieur de la paroi utriculaire latérale, allant de pair avec un « emboutissement » de cette paroi entre la fenêtre ovale et l'ampoule du canal latéral (entre autres choses !).

Une rotation de même amplitude que celle du bloc vestibulo cochléaire s'observe pour la direction de l'inion externe (et de la // au *foramen magnum*), d'où angulation constante (en A) de 147° entre elle et celle du C. A. L.; et la fossette unguéale (F. U.) se situe sur une flèche à 30° de celle de l'inion externe.

Donc, par rapport à des éléments fixes du labyrinthe qui déterminent le système d'axes adoptés, des portions : labyrinthiques et postéro-crâniennes tournent d'une manière harmonieuse au cours de l'évolution phylogénique des Mammifères. Ceci vient de ce que cette rotation est sous la dépendance de celle du trou occipital, encadré par le « paléo-occipital », et dont la position varie en fonction du degré de redressement du Mammifère; celui-ci conservant par ailleurs un canal latéral fixé dans sa position, par rapport à la verticale du lieu.

Chez l'Homme le bloc vestibulo-cochléaire est en situation limite, ce qui fait que l'inion externe et le *foramen magnum* ont continué seuls le mouvement pour se disjoindre, puis se trouver bloqués à leur tour (les triangles noirs représentent l'endroit où se font les blocages des mouvements).

(*) Séance du 23 mai 1960.

(*Travail du Laboratoire de Crâniologie comparée de la Faculté libre de Médecine de Lille, 56, rue du Port.*)

PHYSIOLOGIE. — *Androstènedione, transdéhydroandrostérone et progestérone chez le Rat blanc carencé en vitamine A.* Note (*) de M. **René Grangaud**, Mme **Thérèse Conquy** et M. **Marc Nicol**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat blanc carencé en vitamine A, l'accroissement pondéral provoqué par l'administration de progestérone est notablement augmenté par adjonction d'androstènedione. La transdéhydroandrostérone, précurseur biochimique immédiat de celle-ci, ne manifeste pas cet effet additif. La vitamine A intervient donc directement ou indirectement dans la conversion de la transdéhydroandrostérone en androstènedione *in vivo.*

La notion de relations métaboliques entre vitamine A et hormones stéroïdes repose actuellement sur un ensemble de données expérimentales ([1]) à ([6]) qui tendent ainsi à préciser la nature de certaines des fonctions biochimiques de la vitamine. Il a été en particulier récemment établi que chez le Rat blanc carencé, la synthèse de la corticostérone est considérablement ralentie ([7]), ([8]). Il en est de même de celle de la progestérone. En effet, tandis que cette hormone administrée à la ratte albinos carencée provoque un accroissement pondéral notable, retarde la xérophtalmie, empêche ou supprime la colpokératose et prolonge la survie, la prégnénolone n'exerce dans des conditions identiques aucune de ces actions ([9]). Ces faits conduisent donc à admettre qu'en l'absence de vitamine A, la conversion de la prégnénolone en progestérone est abolie et que par conséquent la vitamine est, *directement ou indirectement*, impliquée dans cette transformation *in vivo.*

La vicariance qu'exerce la progestérone à l'égard de la vitamine A n'est cependant que partielle car l'accroissement pondéral reste inférieur à la normale, la xérophtalmie n'est que retardée et la survie prolongée d'une vingtaine de jours seulement. Il était donc naturel d'envisager l'intervention de la vitamine A dans la biosynthèse d'autres hormones stéroïdes et de rechercher en particulier son éventuelle participation à la transformation de la transdéhydroandrostérone en Δ_4-androstène-3.17-dione ([10]), étape essentielle du métabolisme des androgènes surrénaliens semblable, du point de vue chimique, à celle qui conduit de la prégnénolone à la progestérone. Cette hypothèse de travail trouve une justification supplémentaire dans l'action classiquement reconnue des hormones androgènes sur l'anabolisme protidique : à cet égard un effet additif de celui obtenu avec la seule progestérone pouvait être attendu de l'administration, en plus de celle-ci, soit d'androstènedione, soit de transdéhydroandrostérone. De l'analyse des réponses, il était possible d'escompter des conclusions semblables à celles résultant de la comparaison des actions de la prégnénolone et de la progestérone en l'absence de vitamine A.

Protocole et résultats expérimentaux. — Dix huit rats albinos de souche Wistar (8 ♂, 10 ♀) âgés de 26 à 30 jours et pesant exactement 32 g ont

été sevrés et divisés en quatre lots A, A′, T et T′. Les animaux de chaque lot ont été soumis au régime de base dépourvu de facteurs vitaminiques A précédemment décrit ([3]). A partir du 10e jour après le sevrage et tous les deux jours jusqu'au terme de l'expérience ils ont reçu en injection sous-cutanée :

lots A (4 ♂) et A′ (5 ♀) : 2 mg de progestérone + 2 mg de Δ_4-androstène-3.17-dione en solution aux concentrations respectives de 4 mg/ml dans de l'huile végétale dévitaminée;

lots T (4 ♂) et T′ (5 ♀) : 2 mg de progestérone + 2 mg de transdéhydroandrostérone dans le même solvant et aux mêmes concentrations que pour les lots A et A′ ([11]).

Les poids moyens de chaque lot ont alors été notés régulièrement tous les cinq jours. L'ensemble des pesées a été consigné dans le tableau ci-dessous :

Nombre de jours après le sevrage.	Lot A.	Lot T.	Lot A′.	Lot T′.
15...........	54,2	46,0	47,0	44,2
20...........	64,2	49,5	56,7	47,2
25...........	70,5	53,2	62,0	54,2
30...........	80,7	57,2	63,2	60,7
35...........	87,5	62,5	67,2	63,0
40...........	88,7	68,0	69,2	66,2
45...........	83,7	67,7	69,2	68,0
50...........	83,5	68,5	67,7	66,5

Presque simultanément chez tous les sujets des quatre lots, les premiers signes d'ailleurs discrets de xérophtalmie sont apparus vers le 40e jour après le sevrage. L'aggravation ne s'est faite que lentement et en fin d'expérience l'atteinte oculaire était nettement moins sévère que chez des animaux purement et simplement carencés.

Discussion. — La comparaison des lots A (progestérone et androstènedione) et T (progestérone et transdéhydroandrostérone) montre que chez le mâle, l'androstènedione provoque un accroissement pondéral notablement plus important que celui de la transdéhydroandrostérone : l'écart entre les poids moyens des deux lots, déjà de 14,7 g au 20e jour après le sevrage, est de 23,5 g au 30e jour et s'accentue encore jusqu'au 35e jour où il atteint 25 g (les poids moyens étant alors respectivement pour les sujets du lot A et ceux du lot T de 87,5 et de 62,5 g). D'autre part, la courbe de poids du lot A se situe nettement au-dessus de celle antérieurement rapportée ([12]) d'animaux n'ayant reçu que de la progestérone, ce qui signifie que les effets des deux hormones sont susceptibles de s'ajouter.

Ainsi, l'androstènedione accentue notablement l'effet de croissance de la progestérone; la transdéhydroandrostérone par contre ne manifeste dans les mêmes conditions aucun effet additif : les animaux du lot correspondant se comportent très sensiblement, toutes choses égales d'ailleurs,

comme ceux qui, lors d'expériences antérieures, ne recevaient que de la progestérone [13].

La comparaison des lots A′ et T′ paraît moins significative, en ce sens que les deux courbes de croissance sont peu divergentes. On constate néanmoins qu'au cours des vingt premiers jours de traitement, l'accroissement pondéral est supérieur pour le lot A′ : c'est seulement quand les animaux sont âgés de 60 jours environ (ce qui correspond sensiblement au moment de la maturité sexuelle) que l'écart s'amenuise. Sans qu'il soit possible pour l'instant d'en donner une interprétation décisive, ces faits suggèrent l'hypothèse d'une conversion de l'androgène en œstrogènes par l'ovaire devenu fonctionnel.

Il convient enfin de souligner que, dans tous les cas, l'administration d'androgène n'a pas provoqué de retard notable dans l'apparition de la xérophtalmie, les animaux se comportant à cet égard comme ceux recevant la seule progestérone.

En conclusion, le fait essentiel qui se dégage de ces expériences est que chez le Rat mâle carencé en vitamine A, l'administration simultanée d'androstènedione et de progestérone provoque un accroissement pondéral nettement supérieur à celui enregistré dans les mêmes conditions avec la progestérone seule. L'addition de transdéhydroandrostérone à la progestérone n'est suivie d'aucun effet décelable. Chez le Rat carencé en vitamine A, la transformation de la transdéhydroandrostérone en androstènedione paraît donc empêchée, ce qui réciproquement conduit à admettre que la vitamine A est nécessaire à cette transformation *in vivo*.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) R. L. Hays et K. A. Kendall, *J. Nutrit.*, 59, 1956, p. 337.

(2) K. A. Kendall et R. L. Hays, *J. Nutrit.*, 70, 1960, p. 10.

(3) G. Wolf, S. R. Wagle, R. A. Van Dyke et B. C. Johnson, *J. Biol. chem.*, 230, n° 2, 1958, p. 979.

(4) R. A. Van Dyke, B. C. Johnson et G. Wolf, *Fed. Proc.*, 19, n° 1, 1960, p. 412.

(5) R. Grangaud et Th. Conquy, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3274.

(6) Th. Conquy, *Thèse de Doctorat d'Université* (*Pharmacie*), Alger, 1960.

(7) R. A. Van Dyke et G. Wolf, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 327.

(8) R. A. Van Dyke, G. Wolf et B. C. Johnson, *A. C. S. abstracts*, Boston, avril 1959, 9 A.

(9) R. Grangaud, Th. Conquy et M. Nicol, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 931.

(10) R. I. Dorfman, *IVe Congrès International de Biochimie*, Vienne, septembre 1958.

(11) Progestérone, androstènedione et transdéhydroandrostérone nous ont été fournies à l'état pur par les Établissements Roussel.

(12) R. Grangaud, Th. Conquy et M. Nicol, Société de Biologie d'Alger, séance du 18 février 1960.

(13) Il n'est cependant pas exclu que la transdéhydroandrostérone ne possède par elle-même une action anabolique discrète. Des expériences en cours tentent de préciser ce point.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté mixte de Médecine et Pharmacie d'Alger.)

PHYSIOLOGIE. — *Une solution de glucose recevant une dose stérilisante de rayons γ présente une activité antirachitique de composé de structure.* Note de M. **Paul Fournier** et Mlle **Marguerite Forestier** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Une solution de glucose traitée par des rayons γ aux doses employées pour stériliser des aliments présente une activité antirachitique de composé de structure. Sous l'effet de l'ingestion de cette solution, le Rat absorbe et retient mieux le calcium, tandis que disparaissent les signes sanguins et osseux de rachitisme.

Le groupe des composés de structure englobe nombre de corps dont les propriétés plastiques communes se manifestent en diverses circonstances physiologiques ou pathologiques à l'égard du squelette. Ils agissent aussi sur le développement d'organes abdominaux, notamment sur celui du cæcum. Parmi ces composés, dont le lactose est le type, certains sont si peu métabolisables, tels le mannitol ou le L-xylose, que l'activité des composés de structure pourrait résulter de leur mauvaise utilisation. Cette considération a conduit à montrer que le grillage au four transforme les glucides énergétiques typiques, glucose et amidon, en substances douées des qualités plastiques des composés de structure (2).

Des moyens plus actuels de dénaturation des glucides énergétiques conduiraient à la formation de corps dont certains sont des composés de structure. Par l'action des radiations ionisantes sur le glucose en solution il se formerait de l'acide glycuronique (3). Ce qui est contesté (4). Pour de fortes doses de rayons γ, le glucose est décomposé en acides glycuronique et gluconique, arabinose, xylose, érythrose, dihydroxyacétone, glyoxal, formol (5). Dans le présent travail, nous recherchons si les doses de radiations ionisantes employées pour stériliser les aliments confèrent à une solution de glucose l'activité de composés de structure.

Préparation de la solution. — Pendant 96 h, 200 ml d'une solution de glucose à 12 % sont irradiés, en présence d'air, par une source de ^{60}Co, à une intensité de dose de 3.10^{18} eV/h/ml (1).

Essais d'identification. — La recherche des corps précédemment signalés est négative. La solution irradiée possède les caractères suivants :

1° une diminution de la teneur en glucose, de l'ordre de 1/10e;

2° un spectre ultraviolet caractéristique (*fig.* 1). Dilution aqueuse à 1/25e : maximum, 260; minimum, 235 mμ, les intensités diminuant avec le temps. Dilution à 1/25e dans un tampon à pH 10,5 : augmentation des intensités d'absorption; maximum, 285; minimum, 245 mμ; avec le temps, diminution de l'intensité de l'absorption au maximum, augmentation au minimum. La courbe spectrale est inchangée après fermentation de la solution par la levure de bière. Formation d'une 2.4-dinitrophénylhydrazone brique (fusion pâteuse de 160 à 170°). L'extraction de cette hydrazone par

l'acétate d'éthyle fait perdre à la solution ses caractères spectraux. En solution dans NaOH N, cette hydrazone donne une coloration violette (maximum : 555 à 560 mμ);

3° un pH 3 en fin d'irradiation, qui, ensuite, tend encore à s'abaisser. Présence d'un monoacide (pK 3,95), non carbonylé, la solution de dinitrophénylhydrazone dans l'acétate d'éthyle ne cédant rien à une solution aqueuse de Na_2CO_3.

Essais d'activité. — La solution de glucose qui, du fait de l'irradiation, renferme au moins deux nouveaux corps, non identifiés mais caractérisés,

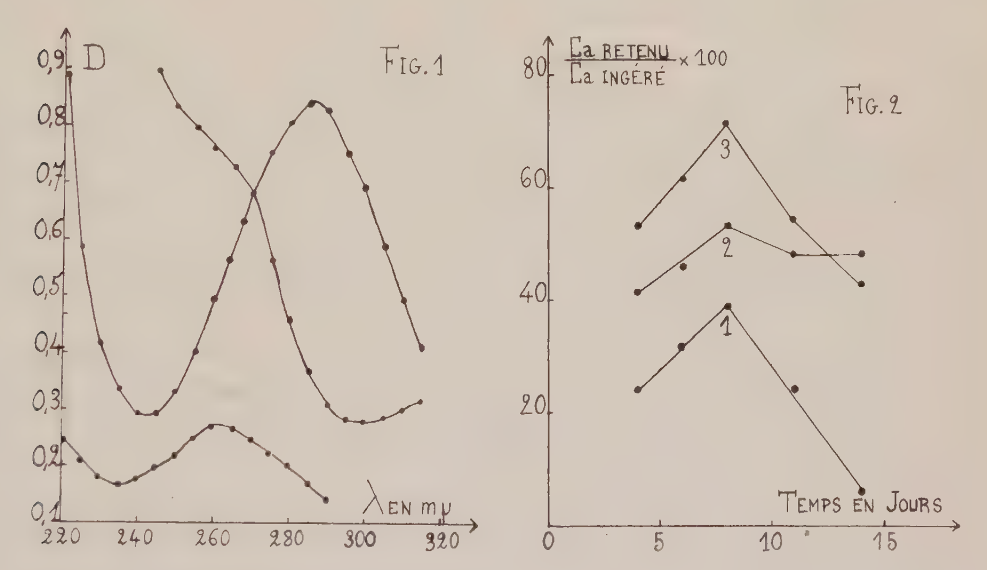


Fig. 1. — Spectre ultraviolet de la solution de glucose traitée par des rayons γ. 1, dilution à 1/25e (pH 4); 2, dilution à 1/25e dans un tampon (pH 10,5); 3, après traitement par la 2.4-DNPH, puis extraction avec de l'acétate d'éthyle (dilution à 1/25e, pH ajusté à 10,5).

Fig. 2. — Variations du coefficient d'utilisation du calcium.
1, lot glucose ordinaire; 2, lot glucose irradié; 3, lot lactose.

l'un carbonylé, l'autre acide, a-t-elle, à l'égard du rachitisme du Rat, l'activité des composés de structure ?

Dans une première période de 20 jours, 24 rats albinos de 70 g ont un régime de faible teneur en calcium (50 mg), régime dont la composition a été donnée antérieurement [6]. A la fin de cette période, le sacrifice de six rats permet de vérifier que sous l'effet de ce régime s'est développé un rachitisme marqué par un effondrement de la calcémie (50 mg/l) et par des perturbations de l'ossification endochondrale, notamment l'épaississement des cartilages de conjugaison.

Pendant une seconde période, les rats, répartis en trois lots de 6, reçoivent des régimes de teneur normale en calcium. La composition du régime des rats du 1er lot, dit lot « glucose ordinaire », est, en grammes pour 100 g :

amidon, 46,5; glucose, 24; caséine, 15; huile d'arachide, 8; levure, 3; mélange salin, 3; vitamine A, 0,0002; TiO_2 0,5; eau, 200. Dans le régime du 2e lot, dit lot « glucose irradié », le glucose et l'eau sont remplacés par 200 ml de la solution irradiée de glucose à 12 %. Le régime du 3e lot, dit lot « lactose » ne diffère du premier que par l'introduction de 16 % de lactose à la place de la même proportion d'amidon. Dès l'administration des régimes calciques, chaque rat est introduit dans un dispositif qui permet de recueillir les excréments dont l'analyse fournit les éléments du bilan calcique. Au 16e jour, les rats sont sacrifiés. Le calcium sérique est dosé; les tibias sont examinés.

Les rats qui reçoivent avec leur régime la solution de glucose traitée par une dose stérilisante de radiations γ mangent et croissent normalement. Ils absorbent et retiennent beaucoup plus de calcium que les animaux dont la ration comporte du glucose ordinaire. Ainsi, après 4 jours d'administration des régimes calciques, les rats du 2e lot (glucose irradié) retiennent 23,2 mg de calcium; ceux du 1er lot (glucose ordinaire) n'en retiennent que 13 mg. Cet accroissement de l'utilisation calcique s'accentue en cours d'expérience (*fig.* 2). Notons que les animaux du lot « lactose » utilisent encore mieux le calcium.

La guérison des signes sanguins et osseux de rachitisme accompagne l'accroissement de l'absorption et de la rétention calciques. En fin d'expérience, les rats qui reçoivent de la solution irradiée de glucose, ou du lactose, ont retrouvé une teneur normale en calcium sérique (de 96 à 114 mg/l) tandis que les animaux du 1er lot, dont le régime comporte du glucose ordinaire, ont une calcémie encore basse (67 à 90 mg/l). La minceur régulière du cartilage de conjugaison du plateau tibial, la disposition parallèle des travées osseuses, indiquent que la solution irradiée de glucose a, sur la reprise générale des processus d'ossification, le même effet favorable que le lactose et les autres composés de structure [6].

(1) Les irradiations ont été réalisées par M. Lefort au moyen du dispositif qu'il a installé à Orsay, au Laboratoire de Physique nucléaire. *Cf.* M. LEFORT et X. TARRAGO *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 61 A.

(2) P. FOURNIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3744.

(3) G. PHILLIPS, *Nature*, 173, 1954, p. 173.

(4) C. BOTHNER-BY et E. BALAZS, *Radiation Res.*, 6, 1957, p. 302.

(5) G. PHILLIPS et G. MOODY, *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, 6, 1959, p. 78.

(6) P. FOURNIER et Y. DUPUIS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3050.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition*, 16, *rue de l'Estrapade*, *Paris*, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de quelques dérivés inhibiteurs des monoamino-oxydases sur le cycle œstral de la Ratte normale et traitée par la réserpine.* Note (*) de M. **Giorgio Bignami**, présentée par M. Robert Courrier.

La nialamide et la β-phénylisopropylhydrazine, deux dérivés ayant en commun la propriété d'inhiber les monoamino-oxydases, sont en mesure de bloquer le déclenchement de la pseudogestation par la réserpine administrée en dose unique le jour de l'œstrus ou le premier jour du dioestrus. La nialamide toutefois ne bloque pas le déclenchement de la pseudo-gestation par excitation mécanique du col utérin.

Au cours de ces dernières années, à côté de recherches d'ordre physiologique tendant à mettre en évidence le rôle du système nerveux central dans la sécrétion de quelques hormones de l'hypophyse antérieure ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), d'autres travaux ont mis en évidence l'action de certains dérivés sur le déclenchement ou l'inhibition de l'ovulation, en particulier chez le Lapin et chez le Rat. Chez le Lapin porteur de lésions chirurgicales, Sawyer ([2]) a montré l'effet de l'histamine, tandis que Barraclough et Sawyer ([5]) ont décrit le blocage de l'ovulation par différents produits et en particulier par des doses élevées de chlorpromazine et de réserpine. Chez la Ratte, Tuchmann-Duplessis ([6]) a pu provoquer un diœstrus prolongé par des doses répétées de réserpine, alors que Barraclough et Sawyer ([7]), ([8]) ont démontré que des doses élevées de réserpine et de chlorpromazine sont en mesure de déclencher une pseudo-gestation; ces derniers, se fondant sur les résultats des investigations électrophysiologiques, ont les premiers souligné la différence entre les mécanismes mis en jeu par la réserpine et par la chlorpromazine ([5]).

Les rapports existant entre les diverses actions pharmacodynamiques de la réserpine et les effets qu'elle exerce sur le métabolisme de la 5-hydroxytriptamine et de la nor-adrénaline dans le cerveau ont permis de reconnaître l'antagonisme existant entre les effets sédatifs de la réserpine et l'action stimulante centrale d'un ensemble de dérivés qui possèdent en commun la propriété d'inhiber l'action des monoamino-oxydases ([9]). Déjà Psychoyos ([10]) a rapporté que l'iproniazide (Marsilid) supprime chez le Rat la pseudo-gestation provoquée par la réserpine. Il nous a paru donc intéressant de rechercher si cette action pouvait être reliée de façon plus générale au pouvoir inhibiteur des monoamino-oxydases dont sont doués plusieurs autres dérivés, tels que la nialamide (Niamid) [N-benzyl-β-(isonicotinylhydrazine) propionamide] ([11]) et la β-phényl-isopropylhydrazine (Catron) ([12]).

Nous nous sommes servis de rattes vierges de souche Wistar, de 150 à 220 g, présentant un cycle œstral régulier. Les animaux ont reçu par la voie sous-cutanée : *a.* la réserpine; *b.* les dérivés inhibiteurs des monoamino-oxydases ou l'association des deux médicaments. Dans ce dernier

cas le dérivé inhibiteur a été administré 2 h avant la réserpine toutes les fois où les deux produits devaient être administrés le même jour. Le début du traitement a été fixé en tenant compte du cycle œstral : l'on entend par « jour 0 » le jour de l'œstrus. Les résultats ont été résumés dans le tableau ci-dessous :

Les faits que nous avons exposé ici mettent en évidence que le nouveau groupe des médicaments inhibiteurs des monoamino-oxydases, dont on connaît par ailleurs les propriétés analeptiques et centrales, paraît également capable d'intervenir au cours des mécanismes de contrôle exercés par le système nerveux central sur la sécrétion des hormones gonadotropes du lobe antérieur de l'hypophyse. En employant au cours de nos expériences deux de ces dérivés connus pour leurs propriétés inhibitrices des monoamino-oxydases, largement répandus en clinique et chimiquement très différents (nialamide et phénylisopropylhydrazine), nous avons pu constater que, pratiquement dépourvus d'action propre sur le cycle œstral du Rat, ils sont cependant en mesure de s'opposer aux effets de la réserpine. Un de ces dérivés (nialamide) s'est toutefois avéré sans action sur le déclenchement de la pseudo-gestation par excitation mécanique du col utérin.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) J. E. Markee, C. H. Sawyer et W. H. Hollinshead, *Endocrinology*, 38, 1946, p. 345.
(2) C. H. Sawyer, *Amer. J. Physiol.*, 180, 1955, p. 37.
(3) J. W. Everett, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 786.
(4) M. Nikitovitch-Winer et J. W. Everett, *Endocrinology*, 62, 1958, p. 522.
(5) C. A. Barraclough et C. H. Sawyer, *Endocrinology*, 61, 1957, p. 341.
(6) H. Tuchmann-Duplessis, *Presse Médicale*, 64, 1956, p. 2189.
(7) C. A. Barraclough, *Anat. Rec.*, 127, 1957, p. 262.
(8) C. A. Barraclough et C. H. Sawyer, *Endocrinology*, 65, 1959, p. 563.
(9) B. B. Brodie, A. Pletscher et P. A. Shore, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 116, 1956, p. 9.
(10) A. Psychoyos, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1086.
(11) R. P. Rowe, *Dis. of Nerv. Syst.*, 20, 1959, p. 5.
(12) A. Horita, *J. Pharmacol. exp. Ther.*, 122, 1958, p. 176.

(*Istituto Superiore di Sanità, Rome, Service de Chimie Therapeutique.*)

Réserpine.	Inhibiteurs des MAO.	Excitation mécanique du col.	Nombre de rats.	Durée moyenne du diœstrus (*) au cours des deux cycles précédant le traitement (en jours).	Durée du premier diœstrus (*) après le traitement pour chacun des rats (en jours).	Nombre de rats présentant un diœstrus de 8 jours et plus à la suite du traitement.	Durée moyenne du premier diœstrus après le traitement (en jours).	Pourcentage de l'antagonisme exercé à l'égard des effets de la réserpine.
1 mg/kg le jour 1	–	–	8	2,6	10, 10, 10, 11, 11, 12, 14, 15	8/8	11,6	–
–	Nialamide 20 mg/kg le jour 0 20 mg/kg le jour 1	–	8	2,4	2, 2, 2, 2, 2, 2, 3, 3	0/8	2,2	–
–	Phényl-isopropyl hydrazine 10 mg/kg le jour 0	–	8	2,5	3, 3, 4, 4, 5, 5, 5, 6	0/8	4,4	–
1 mg/kg le jour 1	Nialamide 20 mg/kg le jour 0 20 mg/kg le jour 1	–	12	2,9	3, 3, 4, 4, 4, 4, 7, 9, 10, 11, 11, 12	5/12	6,8	58,3
1 mg/kg le jour 1	Phényl-isopropyl-hydrazine 10 mg/kg le jour 0	–	12	2,6	3, 3, 3, 4, 4, 4, 4, 4, 6, 6, 8, 11	2/12	5,0	83,3
1 mg/kg le jour 1, 0,5 mg/kg le jour 3 et 0,25 mg/kg les jours 5, 7 9 et 11	–	–	8	2,5	11, 11, 12, 15, 15, 16, 16, 17	8/8	14,1	–
–	Nialamide 10 mg/kg les jours 1, 3, 5, 7, 9, 11	–	8	2,6	2, 2, 3, 3, 3, 3, 3, 3	0/8	2,7	–
1 mg/kg le jour 1, 0,5 mg/kg le jour 3 et 0,25 mg/kg les jours 5, 7 9 et 11	Nialamide 10 mg/kg les jours 1, 3, 5, 7, 9, 11	–	8	3,1	5, 11, 11, 13, 14, 14, 18, 41	7/8	15,9	12,5
–	–	Le jour 0	5	3,1	10, 10, 10, 10, 11	5/5	10,2	–
–	Nialamide 20 mg/kg le jour −1 20 mg/kg le jour 0	–	8	2,4	2, 2, 3, 3, 4, 4, 4, 4	0/8	3,2	–
–	Nialamide 20 mg/kg le jour −1 20 mg/kg le jour 0	Le jour 0	8	3,3	10, 10, 10, 10, 10, 9, 11, 12	8/8	10,2	Aucune inhibition de l'effet de l'excitation mécanique

(*) Sans compter le jour du premier proœstrus.

BIOLOGIE. — *Influence de deux sulfamides hypoglycémiants, la carbutamide et la chlorpropamide, sur le développement post-natal du Rat.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude comparative de deux sulfamides hypoglycémiants montre non seulement que la chlorpropamide est dépourvue d'activité tératogène mais qu'elle exerce aussi une influence moins nocive que la carbutamide sur le développement fœtal et la survie post-natale.

Nous avons précédemment décrit les effets qu'exerce l'ingestion de sulfamides hypoglycémiants sur la gestation et le développement fœtal du Rat [1], [2]. L'un d'entre eux, la carbutamide, s'est avéré très nocif; il détermine des avortements et des malformations fréquentes dont le pourcentage varie, selon les conditions expérimentales, de 25 à 40 %. La tolbutamide est également tératogène alors que le 2259 R.P. et la chlorpropamide provoquent moins de résorptions et ne déterminent pas de malformations [3], [4].

En même temps qu'ils perturbent l'évolution de la gestation, les sulfamides hypoglycémiants freinent souvent aussi la croissance fœtale. Par suite de l'utilisation thérapeutique de plus en plus fréquente de ces substances, il nous a paru utile de compléter nos observations en examinant leurs répercussions sur le développement post-natal.

Comme dans nos précédentes observations, nous avons utilisé des rattes primipares d'un poids moyen de 180-200 g. Elles ont été maintenues à une température constante de 22°, nourries avec des biscuits du commerce supplémentés de viande, de blé et de verdure. L'évolution de la gestation a été suivie par des frottis vaginaux quotidiens et par des pesées régulières. La découverte des spermatozoïdes dans les frottis est considérée comme le premier jour de la gestation. Les sulfamides hypoglycémiants ont été donnés du 1er au 12e jour de la gestation à la dose quotidienne de 200 mg par animal soit en étant incorporés à la nourriture, soit par sonde gastrique.

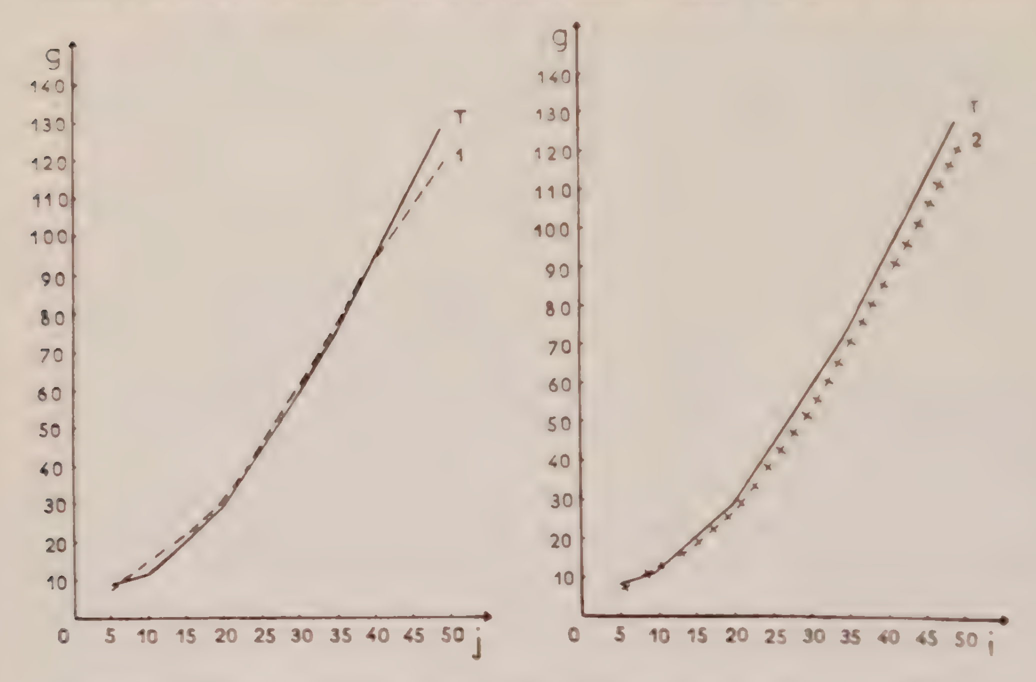
Dans une première série d'expériences, la carbutamide a été incorporée à la nourriture. Les animaux présentent alors une forte anorexie de sorte qu'il nous a semblé nécessaire de les comparer à un lot de rattes soumis à une alimentation restreinte comprenant 5 g de nourriture au lieu de 12 g, par animal et par jour.

Sur 46 rattes traitées par la carbutamide, 65 % avortèrent, 15 % eurent une mise-bas retardée de 2 à 3 jours. Les autres animaux eurent des fœtus de taille légèrement réduite et un nombre important d'entre eux présenta des malformations oculaires. La moitié seulement de ces jeunes rats survécut au-delà de 15 jours. Dans le groupe des 20 rattes sous-alimentées

on constata 30 % d'avortements, pas de troubles de la mise-bas, aucune malformation et un développement satisfaisant des nouveau-nés.

Ces résultats indiquent que l'anorexie provoquée par la carbutamide aggrave vraisemblablement ses effets nocifs sur la gestation et le développement fœtal mais ne peut être tenue pour responsable de ses effets tératogènes, puisque dans le second groupe aucune anomalie n'a été constatée.

Aussi dans une deuxième série d'expériences, dans laquelle nous avons



Courbes de croissance de rats nés de mères traitées par la carbutamide (1) par la chlorpropamide (2). T, témoins.

essayé de comparer les répercussions sur la croissance post-natale des sulfamides qui se sont avérés pendant la gestation respectivement le plus nocif, la carbutamide et le moins nocif, la chlorpropamide, le traitement a été fait par sonde gastrique ce qui supprime l'anorexie.

essayé de comparer les répercussions sur la croissance post-natale des

Dans ces conditions, les résultats ont été très nets comme l'indique le tableau.

Répercussions de la carbutamide et de la chlorpropamide sur le pourcentage de nouveau-nés.

Traitement.	Nombre de rats.	Mise-bas anormale.	Nombre moyen de petits par portée.	Presence de malformations.
Temoin................	8	0	8.9	—
Carbutamide............	16	3	4	+
Chlorpropamide.........	22	1	6	—

Sous l'action de la carbutamide plus de la moitié des fœtus sont résorbés,

la mise-bas est perturbée et les nouveau-nés présentent des anomalies apparentes. Il s'agit généralement d'anophtalmies ou de microphtalmies uni- ou bilatérales et dans un cas d'une hydrocéphalie. Signalons qu'il est impossible d'établir le pourcentage de malformations lorsque les mères mettent bas car un nombre indéterminé de nouveau-né anormaux est rapidement dévoré.

Chez les rattes traitées par la chlorpropamide le pourcentage de résorptions est inférieur à 30 %, la mise-bas a été normale, à l'exception d'un cas, et aucune malformation n'a été décelée.

La chlorpropamide s'avère donc moins nocive que la carbutamide et diffère surtout de cette dernière par l'absence d'activité tétatogène. Elle est également moins dangereuse dans ses répercussions sur le développement post-natal puisque la mortalité est plus faible que chez les descendants de mères traitées par la carbutamide. Toutefois, il est à remarquer que si le pourcentage de survie diffère d'un produit à l'autre, la croissance des survivants est sensiblement normale comme l'indiquent les graphiques.

Ces observations qui confirment l'absence d'activité tératogène de la chlorpropamide montrent aussi qu'elle a une influence moins nocive que la carbutamide puisqu'elle permet la survie d'un plus grand nombre d'animaux.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 156.

(2) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1134.

(3) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Acad. Nat. Med.*, 143, 1959, p. 238.

(4) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1160.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Conditions histologiques de la régénération chez l'Annélide Magalia perarmata Marion et Bobr.* Note (*) de MM. **Marcel Abeloos** et **Yves Thouveny**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'Hésionide *Magalia perarmata* possède une trompe exsertile qui s'étend jusque dans le 5e segment et se prolonge dans le 6e segment par un proventricule. Le premier dissépiment sépare les segments 7 et 8. La chaîne nerveuse n'est pas séparée de l'épiderme ventral. Les cordons nerveux, plus volumineux dans la région antérieure que dans la région postérieure, sont presque latéraux dans le premier segment et se rapprochent progressivement pour s'accoler au niveau du 2e segment.

La régénération antérieure peut revêtir quatre aspects différents suivant le niveau d'amputation.

1° Pour que la régénération se produise sur une section interparapodiale exécutée entre le 1er et le 4e segment, elle doit être accompagnée de l'extirpation de la trompe, le proventricule demeurant en place (1).

La cicatrisation s'établit rapidement par l'affrontement de l'épiderme dorsal et de l'épiderme ventral. Le proventricule se dédifférencie et obture finalement la lumière du tube digestif. Très tôt apparaît dans l'axe du corps, aux dépens des cellules mésodermiques dédifférenciées, un tractus mésenchymateux qui relie le mésoderme sous-jacent à l'épiderme cicatriciel à un autre foyer mésenchymateux situé autour du proventricule.

Dès le 3e jour après la section, et toujours en rapport avec l'extrémité des chaînes nerveuses dont les fibres s'allongent, l'épiderme dédifférencié montre une « activation » caractérisée par le développement d'une basophilie cytoplasmique et l'hypertrophie des nucléoles. Cette activation est suivie d'une prolifération de cellules qui engendrent le prostomium avec le cerveau et l'invagination stomodéale. Le stomodéum s'allonge vers l'arrière, guidé par le tractus mésenchymateux, et rejoint finalement le proventricule dédifférencié. Le mésenchyme fournit la partie musculaire de la trompe et au bout de 8 jours une trompe fonctionnelle munie de mâchoires est complètement régénérée. En même temps, le péristomium et le premier segment sétigère se différencient.

2° Lorsque la section interparapodiale est effectuée dans la région comprise entre le 4e et le 6e segment, la régénération, si elle se produit, est toujours incomplète. L'activation épidermique s'étend peu à peu à tout l'épiderme cicatriciel au fur et à mesure de la pénétration des fibres nerveuses, mais le prostomium qui se forme tardivement dans la région dorsale est muni d'une seule paire d'yeux. De plus, à l'intérieur du segment lésé, il n'y a pas, comme dans le cas précédent, formation d'un tractus mésenchymateux. Un mois après la section, l'invagination stomodéale qui s'est amorcée n'a pas atteint le tube digestif. Le tractus mésenchymateux

paraît donc indispensable à l'allongement du stomodéum. Ce cas semble donc différer essentiellement du précédent par l'absence de réaction du mésoderme.

3° Certaines sections faites dans les segments 4 à 6 et, dans tous les cas, les sections postérieures au 7ᵉ segment, dans la région endodermique, cicatrisent normalement mais ne fournissent pas de tête. Dans les cas les plus favorables, on obtient un bourgeon ventral tardif qui évolue en parapode supplémentaire. L'étude histologique de ces cas montre que l'activation de l'épiderme cicatriciel est alors limitée aux cellules ventrales qui sont directement en contact avec les fibres nerveuses sectionnées. Les cellules épidermiques activées se divisent et constituent un bourgeon sétigère, mais le mésoderme dédifférencié de son côté reste inactif.

4° Dans la région des 4ᵉ et 6ᵉ segments et dans les régions plus postérieures, on n'obtient dans la majorité des cas, aucune régénération. L'étude histologique montre que l'activation épidermique est plus étroitement localisée que dans les cas précédents à un petit nombre de cellules de l'épiderme cicatriciel ventral. Le mésoderme dédifférencié antérieurement entre l'épiderme cicatriciel et le tube digestif ne s'est pas activé.

Ainsi, dans les quatre cas étudiés, on observe une *activation* de l'épiderme cicatriciel, déterminée par le contact des chaînes nerveuses, dont l'étendue décroît lorsque le niveau de la section se déplace vers l'arrière. Dans le 1ᵉʳ cas seulement, les tissus mésenchymateux réagissent et la morphogenèse se poursuit, la formation d'un *tractus mésenchymateux* orientant la reconstituion complète du tube digestif. Dans le 2ᵉ et le 3ᵉ cas, le mésenchyme répond mal à une activation épidermique plus faible et l'épiderme, seul actif, édifie seulement, soit un prostonium incomplet avec une ébauche stomodéale qui reste isolée, soit un ou deux parapodes hétéromorphiques. Enfin, dans le 4ᵉ cas, l'insuffisance de l'activation épidermique supprime toute morphogenèse.

La distribution en gradient des potentialités régénératrices semble donc en étroite corrélation avec l'importance de l'activation épidermique. D'autre part celle-ci varie, selon le niveau du corps, dans le même sens que la proportion de tissu nerveux présent sur la surface de section. Dans la régénération des membres des Urodèles, l'activité de l'épiderme est fonction de la densité des fibres nerveuses sur la surface de section [2]. Le mécanisme de l'activation épidermique est peut-être le même chez les Annélides.

En résumé, les variations du pouvoir régénérateur céphalique de *Magalia perarmata* Marion et Bobr. en fonction du niveau, dépendent d'interactions entre épiderme et mésenchyme et paraissent liées à un gradient dans l'activation épidermique déterminée par la quantité de tissu nerveux présente sur la section.

(*) Séance du 23 mai 1960.

[1] M. Abeloos, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1109.

[2] M. Singer, *J. Exp. Zool.*, 111, 1949, p. 189 et 126, 1954, p. 419.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la régénération de l'œil de l'Isopode* Idotea baltica (Aud.). Note (*) de Mlle **Suzanne Pastre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La régénération de l'œil composé extirpé seul ou avec diverses parties du système nerveux a été étudiée en vue d'élucider l'existence d'un « territoire de régénération » épidermique à propriétés spécifiques.

A. *Régénération totale ou partielle des ommatidies seules.* — L'ablation des ommatidies sur une portion seulement de la surface oculaire est toujours suivie de régénération. Les ommatidies partiellement lésées peuvent se compléter. Un dépôt irrégulier de pigment sur la plage cicatricielle précède la différenciation des nouvelles ommatidies régénérées. Celles-ci apparaissent avec une taille inférieure à celle des organes intacts et s'accroissent au cours des mues ultérieures. Les ommatidies nouvelles apparaissant à chaque mue ont une taille progressivement croissante, égale à la taille déjà atteinte par les ommatidies formées lors des mues précédentes.

Dans les divers types d'ablation partielle réalisés (moitié antérieure, postérieure ou dorsale), la différenciation des ommatidies régénérées progresse à partir du bord de la plage intacte.

L'ablation totale de l'œil composé, même accompagnée de l'extirpation de portions du tégument céphalique voisin, est suivie de régénération dans 85 % des cas. La différenciation des nouvelles ommatidies s'effectue à partir d'un centre situé dans la partie antéro-dorsale de la plage oculaire et progresse, à partir de ce point, plus rapidement en direction antéro-postérieure. Ce centre de différenciation semble correspondre à la région de l'épiderme cicatriciel la plus proche des organes nerveux sous-jacents.

Après des ablations complètes bilatérales, j'ai observé parfois l'absence de régénération d'un seul côté du corps. Ce défaut exceptionnel de régénération semble donc attribuable à des causes locales, sans doute relatives à la cicatrisation, non à des facteurs humoraux généraux.

B. *Influence du système nerveux central sur la régénération.* — Le système nerveux central, qui n'est pas indispensable à la régénération des antennes de l'Idotée (1), intervient dans la régénération des yeux.

1° L'ablation totale de l'œil composé avec le *nerf optique* et la *glande du sinus* qui lui est liée n'est suivie de régénération que dans un quart des cas. Dans les autres cas, on observe seulement un dépôt irrégulier de pigment identique à celui qui caractérise la première phase d'une régénération normale. Dans le cas de régénération, la différenciation d'ommatidies précède le rétablissement des connexions anatomiques entre le lobe optique et le tégument : l'influence du système nerveux semble s'exercer à distance.

La même opération pratiquée bilatéralement détermine une forte morta-

lité. J'ai obtenu cependant quelques régénérations parmi les survivants, avec des cas de régénération unilatérale montrant que la possibilité de régénération dans ce type d'intervention doit être attribuée à des facteurs locaux.

2° L'ablation de l'œil avec le nerf optique, la glande du sinus et, en outre, le *lobe optique*, n'est jamais suivie de régénération. A la seconde mue post-opératoire, le tégument cicatriciel est envahi par des chromatophores comme le tégument banal. Le lobe optique n'est pas régénéré. On n'observe jamais de formation antennaire. Une ablation seulement partielle des ommatidies ne suffit pas pour assurer la régénération.

Ces résultats ne parlent pas en faveur de l'existence d'un territoire ectodermique où seraient localisées les compétences oculaires. Ils montrent que le lobe optique et le nerf optique sont indispensables à la différenciation des yeux par le tégument. L'influence du système nerveux apparaît double : le lobe optique seul suffit à assurer la première phase de la régénération représentée par le dépôt irrégulier de pigment, tandis que la différenciation complète des ommatidies exige, en outre, la présence du nerf optique et de la glande du sinus. Ajoutons que la simple section du nerf optique ne provoque pas de régression de l'œil.

En résumé, l'œil composé d'*Idotea* régénère même après ablation d'une portion du tégument voisin. L'ablation du lobe optique empêche toute régénération. La simple section du nerf optique permet encore le dépôt de pigment qui précède la différenciation des ommatidies.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) M. Bossuat, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2530.

BIOCHIMIE. — *Étude de la sécrétion des glandes mandibulaires des reines et des ouvrières d'abeilles (Apis mellifica) par chromatographie en phase gazeuse.* Note (*) de M. **Michel Barbier** et Mlle **Janine Pain**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans la présente Note, nous décrivons l'étude, par chromatographie en phase gazeuse, des sécrétions des glandes mandibulaires des reines, des ouvrières élevées en présence de leur reine, ainsi que des ouvrières orphelines.

Nous avons disposé à cet effet, d'un appareil Pye Argon chromatographe (W. G. Pye and Co. Ltd. Cambridge, Grande-Bretagne), à chambre de détection par ionisation. Les conditions d'utilisation sont demeurées les mêmes au cours des différents essais : colonne de 115/0,7 cm, phase gazeuse : argon; phase stationnaire : 5 % d'huile de silicone, « Dow Corning Fluid 550 », fixée sur célite lavée à l'acide, 30/60 « Mesh », Johns-Manville; température de la colonne : 200°; vitesse du courant gazeux : 31 ml/mn, mesurée à l'entrée de la colonne; voltage du détecteur : 1500 V.

Au moyen de cette technique, nous avons examiné séparément les glandes mandibulaires de deux reines fécondes et attractives, et les glandes mandibulaires de six ouvrières, soit naissantes, soit âgées de 14 jours mais orphelines, soit d'âge inconnu, mais prélevées à l'intérieur de la ruche dans le cercle d'abeilles entourant la reine.

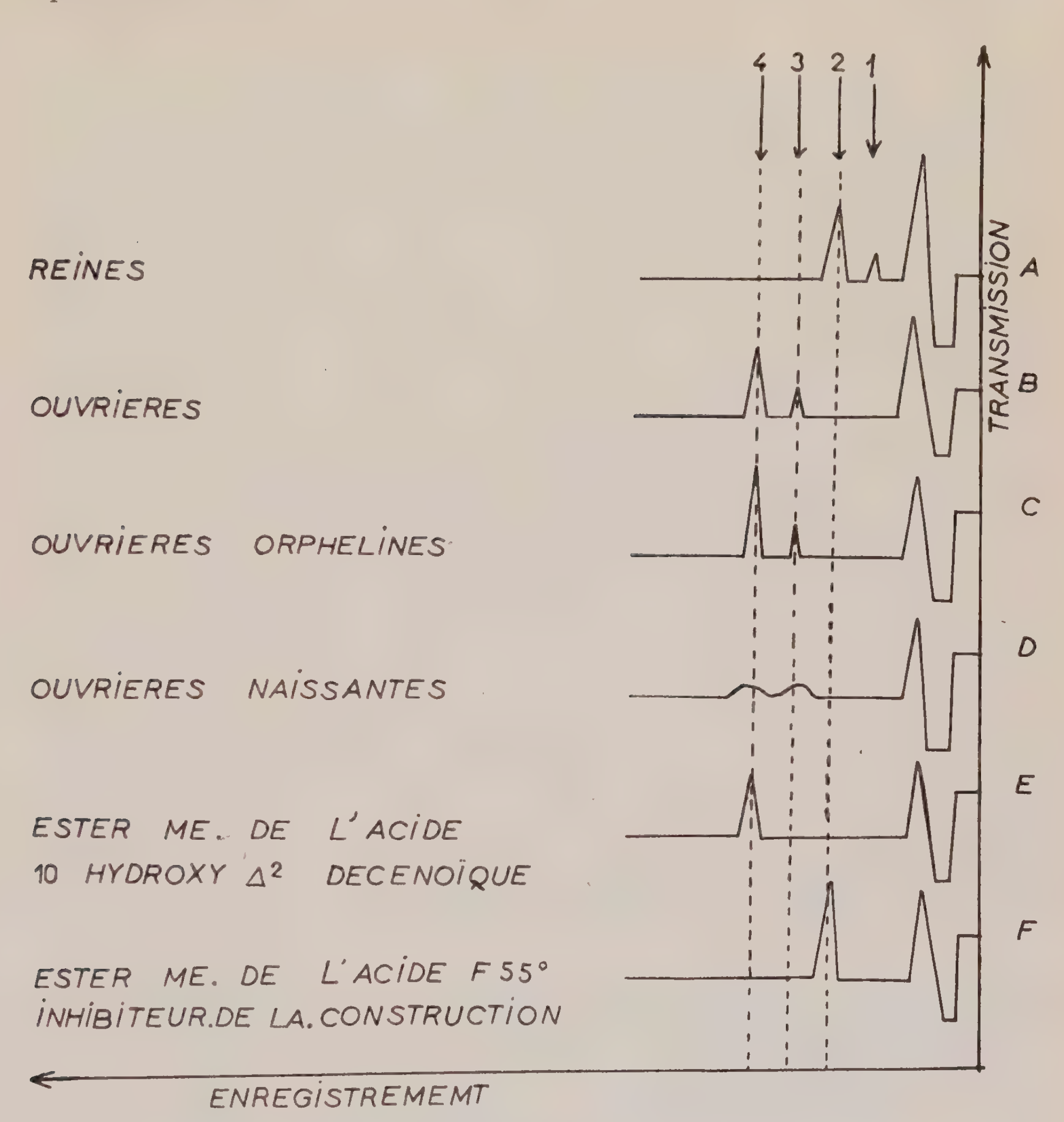
Les glandes mandibulaires aussitôt disséquées, sont immergées dans quelques millilitres d'éther. Elles sont alors broyées dans un petit mortier, sous une faible couche d'éther. Après filtration, et concentration des solutions, on prépare les esters méthyliques, par action rapide (2 mn), d'une solution éthérée de diazométhane. On concentre ensuite au plus petit volume possible (5 μl environ); pour chaque injection, dans l'appareil, on prélève alors de 1 à 2 μl dans une micropipette. Les résultats que nous avons obtenus sont reportés sur la figure 1. Si l'on injecte les extraits sans avoir estérifié, on n'obtient aucun pic, ce qui indique que les substances étudiées sont bien des acides. La répétition de ces essais à 150° montre qu'il n'y a pas de fractions plus volatiles, en quantités détectables.

L'examen des résultats obtenus permet de constater une différence fondamentale entre la sécrétion des glandes mandibulaires des reines et la sécrétion des glandes mandibulaires des différentes ouvrières.

Les quatre substances (1, 2, 3, 4) (*fig.* 1) détectées lors de ces essais, sont des acides insaturés. En effet, l'injection dans le chromatographe, après traitement des extraits estérifiés, par une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone, ne permet pas de retrouver ces pics.

Le pic 4 possède le même volume de rétention que l'ester méthylique de

l'acide 10-hydroxy-Δ-2-décénoïque (chromatogramme *e*). *On remarque l'absence de cet acide dans les glandes mandibulaires de reines.* Ce phénomène est particulièrement intéressant et ne semble pas avoir été signalé auparavant.



Le pic 2, des sécrétions mandibulaires de reines (chromatogramme *a*), possède le même volume de rétention que l'ester méthylique d'un acide F 55° isolé par chromatographie préparative sur papier, à partir des fractions actives extraites des reines [1] (une publication détaillée sera faite ultérieurement sur l'isolement et les propriétés de cet acide). Il se pourrait que cet acide, substance principale sécrétée par les glandes mandibulaires des reines, corresponde à un produit d'oxydation de l'acide 10-hydroxy-Δ-2-décénoïque, que sécrètent les glandes mandibulaires des ouvrières. En effet,

cet acide est α-β-insaturé (spectres ultraviolet et infrarouge). P. M. mesuré par titrage potentiométrique, 183,1 ; pK 5,8. Le spectre infrarouge indique en outre l'absence de groupe OH autre que celui du carboxyle (spectre mesuré dans KBr anhydre), et la présence d'un groupe carbonyle non conjugué.

L'acide F 55° est inhibiteur de la construction des cellules royales (test effectué avec 0,1 mg sur une population de 200 ouvrières). Cette propriété, ainsi que la description de cet acide, sont en accord avec les résultats récemment reportés par Butler, Callow et Johnston (²) pour un acide F 50° que ces auteurs ont isolé des têtes de reines. Nous avons trouvé que cet acide inhibiteur de la construction des cellules royales est inattractif, vis-à-vis des jeunes ouvrières, ce qui confirme les résultats que nous avons signalés précédemment (³), montrant que l'attractivité est due à un mélange de substances. Cependant, *la présence de cet acide F 55° est indispensable pour la reconstitution de l'odeur attractive.* En effet, si l'on ajoute à cet acide, la fraction la plus volatile du mélange actif, obtenue par distillation entre 20 et 60° sous 0,1 mm, qui présentée seule est inattractive, on reconstitue l'odeur attractive de la reine. Nous avons donc pu mettre en évidence dans l'extrait des reines d'abeilles, trois activités distinctes : l'odeur complexe responsable de l'attractivité, la substance responsable de l'inhibition de la construction des cellules royales et l'activité stérilisante. Il semblerait, à première vue, que la phérormone des reines d'abeilles soit à activités multiples.

La chromatographie en phase gazeuse, utilisant un détecteur à ionisation, est une technique extraordinairement sensible; elle nous a permis de poser le principe d'une différenciation fonctionnelle importante entre les sécrétions des glandes mandibulaires des abeilles ouvrières et des reines d'abeilles. Ces essais mériteraient d'être étendus à d'autres catégories d'insectes sociaux, fourmis et termites en particulier.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(¹) Cet isolement a été effectué lors du stage de l'un de nous (M. B.) à l'Institut de Chimie organique de l'Université de Bâle au laboratoire du Docteur O. Schindler.

(²) *Nature*, 184, 1959, p. 1871.

(³) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1126.

(*Institut de Biologie physicochimique, Paris,*
Station de recherches apicoles, Bures-sur-Yvette.)

PHARMACOLOGIE. — *Étude pharmacologique de l'aubier de* Tilia sylvestris *L. Effet sur la fibre lisse des vaisseaux et de l'intestin* ([1]). Note (*) de M. RAYMOND CAHEN, présentée par M. Léon Binet.

L'atomisat d'aubier de *Tilia sylvestris* L. abaisse la pression carotidienne du chien normotensif, dilate les vaisseaux périphériques de l'oreille isolée de lapin, lève le spasme musculaire produit par le chlorure de baryum sur l'intestin isolé de lapin. Ces effets ne sont pas de nature cholinergique et semblent dus exclusivement à un effet dépresseur direct sur la fibre lisse des vaisseaux ou de l'intestin.

Bien que la médecine populaire se soit intéressée à l'aubier de tilleul (*Tilia sylvestris* L.), aucune étude pharmacologique n'a, à notre connaissance, été effectuée. La possibilité d'obtenir un extrait aqueux concentré et préparé dans des conditions qui altèrent au minimum l'effet physiologique, nous a incité à nous pencher sur ce problème.

Nous avons utilisé un atomisat préparé comme suit. L'aubier récolté sur des arbres abattus de *Tilia sylvestris* L. sauvages, âgés de 30 à 40 années, récoltés dans la région du Dauphiné, du Vercors et de la Chartreuse, est desséché, puis traité par 10 fois son poids d'eau distillée à l'ébullition pendant une durée de 1 h. Le décocté filtré est atomisé à une température inférieure à 80°, desséché en un temps maximal de 5 s. On obtient un produit pulvérulent qui, pour l'essai pharmacologique, est mis en solution aqueuse à une concentration de 20 %. Cet atomisat est dans cette Note désigné sous l'appellation : LL-93.

1. *Effet hypotenseur.* — LL-93 a été injecté par voie intraveineuse à des doses de 0,05 à 0,20 g/kg de poids corporel chez 12 chiens anesthésiés au pentobarbital, normotensifs, non soumis à la respiration artificielle. Déjà à la dose de 0,05 g dans huit essais, on note une chute de la pression carotidienne qui, suivant les animaux, varie de 16 à 100 % et se prolonge pendant un temps variant entre 8 et 30 mn. Toutefois, si l'on injecte à nouveau la même dose de LL-93, sur le même chien lorsque la pression est redevenue normale, dans 5 cas sur 5, la seconde injection ne produit qu'une réaction extrêmement faible et de courte durée (*fig.* 1). D'autre part, LL-93 ne modifie ni les effets hypotenseurs de l'acétylcholine et de l'histamine, ni l'effet hypertenseur de l'adrénaline. L'effet hypotenseur de LL-93 semble d'origine périphérique car il n'est pas inhibé par atropinisation.

2. *Effet vaso-dilatateur périphérique.* — LL-93 exerce également une vasodilatation sur un organe excisé, tel que l'oreille isolée de lapin perfusée selon la méthode de Pissemski ([2]). LL-93 à la dose de 5 à 10 mg augmente de 30 à 45 % le débit de perfusion de l'organe. Il semble donc que l'effet de LL-93 soit, partiellement du moins, d'origine périphérique. On pouvait toutefois se demander s'il était d'origine musculotrope ou cholinergique. L'effet cholinergique ne saurait exister, car l'effet hypotenseur de LL-93

n'est pas bloqué par l'atropine; d'autre part, LL-93 ne bloque pas l'effet de l'acétyl-β-méthylcholine chez le Rat *in vivo*, lorsqu'on utilise comme test, l'effet de cet agent cholinergique sur les glandes d'Hardérian (chromodacryorrhée) sur les glandes salivaires, sur le tractus gastro-intestinal, étudié par la méthode de Cahen et Tvede ( ).

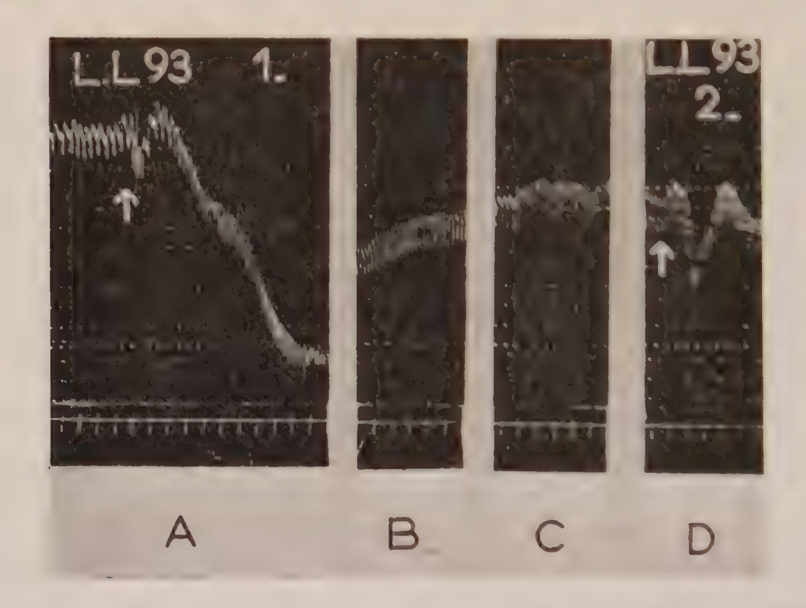


Fig. 1. — Pression carotidienne, chien n° 64 ♂, 6,3 kg, anesthésié au pentobarbital. A, LL-93-1, injection intraveineuse de 0,05 g/kg d'atomisat d'aubier de tilleul; B, effet sur la pression après 15 mn; C, après 30 mn; D, LL-93-2, comparaison avec l'effet d'une deuxième injection de la même dose. Intervalle de temps : 10 s

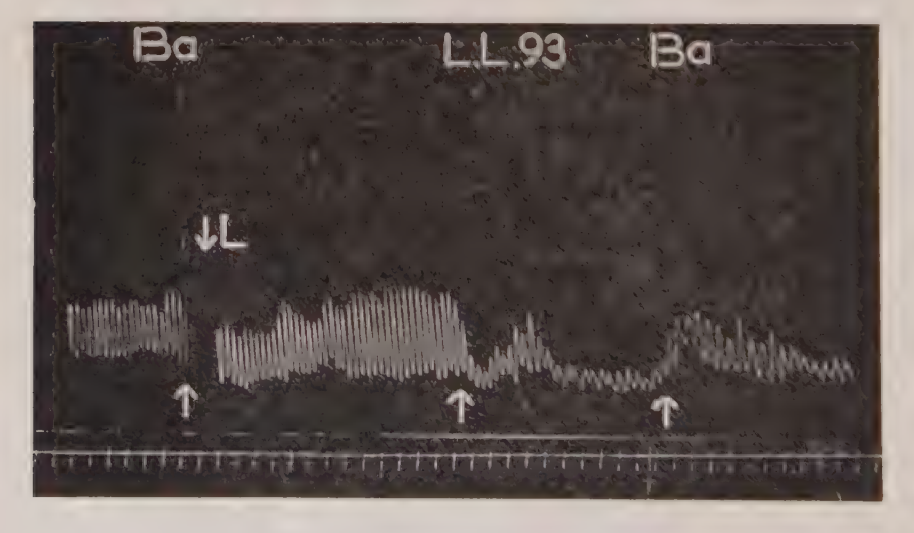


Fig. 2. — Contractions d'un fragment de duodénum de lapin, en survie dans 80 ml de Tyrode. Ba, chlorure de baryum 10^{-4}, suivi de lavage L. LL-93: atomisat d'aubier de tilleul 0,5 g suivi sans lavage, de Ba; chlorure de baryum 10^{-4}. Intervalle de temps : 10 s.

3. *Effet anti-spasmodique.* — L'effet de LL-93 a pu être précisé en étudiant son action sur le duodénum et le jejunum de lapin isolés, enregistrés par la technique de Magnus ([4]). La figure 2 montre que les mouvements longitudinaux du duodénum de lapin sont ralentis et le tonus est abaissé si l'on ajoute 0,5 g de LL-93 à 80 ml de liqueur de Tyrode dans lequel baigne l'intestin; le spasme musculaire produit par 10^{-4} de chlorure de baryum est inhibé; un tel effet s'observe dans huit expériences.

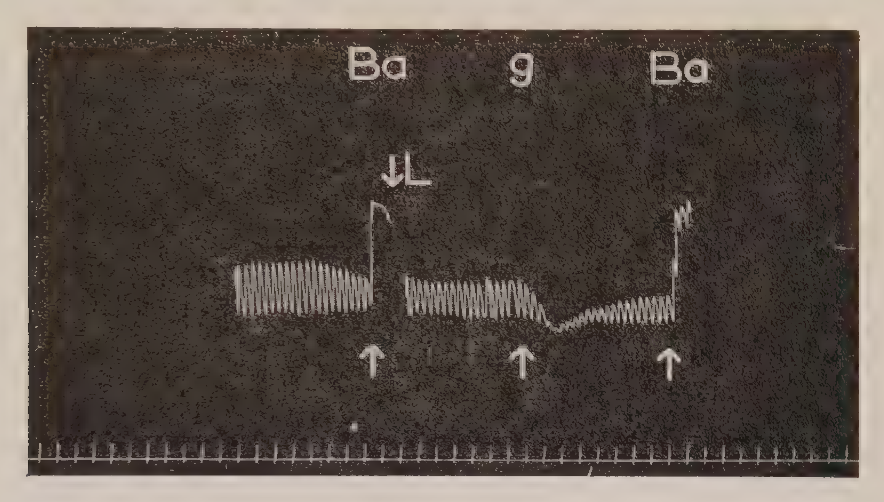


Fig. 3. — Contractions péristaltiques d'un fragment de duodénum de lapin. Ba, chlorure de baryum 10^{-4}, suivi de lavage L. *g*, mucilage à 24 % de gomme arabique, suivi, sans lavage, de Ba, chlorure de baryum 10^{-4}. Intervalle de temps : 10 s.

Par contre, on ne note aucune diminution de l'effet contracturant de 10^{-6} d'acétylcholine.

On pouvait se demander, toutefois, si ce ralentissement du péristaltisme et l'inhibition du spasme barytique n'étaient pas dus à la viscosité de la solution. Cette hypothèse a été infirmée par le fait qu'une solution de même viscosité (mucilage à 24 % de gomme arabique) ne diminue pas l'effet contracturant du chlorure de baryum sur la fibre lisse (*fig.* 3).

Il semble donc que l'effet de l'aubier de tilleul soit comparable à celui d'un antispasmodique musculotrope tel que la papavérine dont on a confirmé l'effet classique ([5]) dans d'autres expériences par la même méthode.

(*) Séance du 16 mai 1960.

([1]) Document retiré du pli cacheté nº 13.899 déposé le 10 novembre 1958, ouvert le 9 mai 1960 à la demande de l'auteur qui estime que le mot « atomisat » doit être remplacé par « nebulisat ».

([2]) H. Pissemski, *Pflugers. Archiv.*, 156, 1914, p. 426.

([3]) R. Cahen et K. Tvede, *J. Pharmacol. Exper. Therap.*, 105, 1952, p. 166.

([4]) R. Magnus, *Arch. Ges. Physiol.*, 102, 1904, p. 123.

([5]) M. Mulinos, G. Shylman et F. Pomerantz, *J. Pharm. Exp. Ther.*, 66, 1939, p. 27.

(Centre de Recherches Lafon, Maisons-Alfort, Seine.)

PHARMACODYNAMIE. — *Inhibition de l'effet vasodilatateur du nicotate de sodium par des analogues de structure.* Note (*) de M. **Louis Chevillard** et M[lle] **Marie-Claude Laury**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'activité vasodilatatrice périphérique de l'acide nicotinique peut être inhibée par perfusion lente et prolongée, de faible concentration en nicotate de sodium et par un certain nombre de substances ayant une structure chimique analogue.

L'étude des activités physiologique et pharmacodynamique de substances de structure chimique voisine a conduit à l'idée d'antagonisme par analogie structurale. Cette notion a abouti à la synthèse d'antivitamines, d'antihormones, d'inhibiteurs de croissance, d'antimitotiques, etc.

Dans cet ordre d'idées et en relation avec les phénomènes de tachyphylaxie, nous nous sommes proposé d'étudier l'inhibition de l'effet vasodilatateur. Nos recherches ont porté sur les dérivés de l'acide nicotinique ou acide β-pyridinecarboxylique.

L'injection de l'acide nicotinique, de ses esters ou de l'alcool correspondant (β-pyridylcarbinol) provoque chez l'animal une vasodilatation périphérique importante. Le phénomène est particulièrement intense chez le Cobaye, il peut être observé au pavillon de l'oreille et enregistré au moyen d'un suiveur de spot et de couples thermoélectriques.

L'administration répétée à courts intervalles de ces substances provoque, quelle que soit la voie d'administration (rectale, sous-cutanée, intramusculaire) un phénomène de tachyphylaxie ([1]). On voit progressivement au cours des injections successives la vasodilatation diminuer, puis disparaître. Diverses hypothèses ont été émises pour expliquer les phénomènes de tachyphylaxie ([2]). Dans le cas de l'acide nicotinique ou de ses dérivés, on peut penser soit au déclenchement de mécanismes compensateurs s'opposant à l'action propre du produit (libération d'une substance vasoconstrictrice), soit à une insensibilisation progressive des récepteurs responsables de la vasodilatation. Dans ce dernier cas, la tachyphylaxie pourrait être due, soit à la transformation du vasodilatateur en un dérivé non actif, soit à la formation ou à la libération de produits inhibiteurs de la vasodilatation. Ces produits pouvant être de structure chimique semblable ou différente de celle du dérivé nicotinique vasodilatateur.

Nous avons étudié l'action d'une vingtaine de dérivés, dont 17 possèdent dans leur molécule le noyau pyridinique, 4 d'entre eux sont des dérivés se trouvant normalement dans l'organisme (amide nicotinique, N_1-méthyl nicotinamide, trigonelline, pyridoxine ou vitamine B_6).

Ces substances sont administrées préalablement au Cobaye, en injection intramusculaire dans le propylène-glycol et à une dose correspondant à 75 mg en acide nicotinique. Aucun de ces produits ne possède par lui-même d'activité vasodilatatrice. Après un temps plus ou moins long

(30 mn à 2 h) on fait une injection intramusculaire de nicotate de sodium (8 mg/kg) qui provoque normalement une vasodilatation intense. Nous avons classé nos résultats en trois catégories selon l'action obtenue.

1. *Vasodilatation totalement inhibée.* — Les substances sont des analogues de structure vrais. La position 3 du noyau pyridinique est occupée par un radical : amide, chlorhydrate et chlorométhylate de l'amide, thioamide (isostère de l'amide nicotinique); cétone, nitrile, hydrazide correspondants de l'acide nicotinique, acide amino-6 nicotinique.

Nous avons pu aussi dans un certain nombre de cas inhiber la vasodilatation du nicotate de sodium par une injection préalable de β-alanine, acide aminé dont l'atome d'azote de la fonction amine se trouve séparé de la fonction acide par un même nombre d'atomes de carbone que dans l'acide nicotinique.

2. *Vasodilatation diminuée.* — *a.* Le noyau pyridinique possède un groupement —CO_2H en position 2 :

acide picolinique (acide pyridine-carboxylique-2);

acide quinoléique (acide pyridine-dicarboxylique-2.3);

acide isocinchoméronique (acide pyridine dicarboxylique-2.5).

b. Le noyau pyridinique est saturé (acide pipéridine carboxylique-3).

3. *Vasodilatation normale.* — α. Le noyau pyridinique possède un groupement —CO_2H en position 4 :

acide isonicotinique (acide pyridine carboxylique-4);

acide cinchoméronique (acide pyridine dicarboxylique-3.4).

β. La position 4 est occupée par un atome d'azote (acide pyrazine dicarboxylique-2.3).

γ. Le groupement en 3 n'est pas —CO_2H mais —SO_3H (acide pyridine sulfonique-3).

δ. Le groupement acide en position 3 est lié à l'azote méthylé en position 1 (trigonelline ou méthylbétaïne de l'acide nicotinique).

ε. Le noyau pyridinique possède en 3 et 4 un groupement hydroxyméthylé, en 5 un hydroxylé, en 6 un méthylé (pyridoxine ou vitamine B_6).

Inhibition. — La perfusion lente et prolongée (20 mn à 2 h) dans la jugulaire du Cobaye éveillé, de nicotate de sodium à un débit inférieur à son seuil d'action (1,2 mg/h), ne provoque pas de vasodilatation 9 fois sur 14. Dans ces mêmes conditions 5 fois sur 9 une injection (intramusculaire) ultérieure et rapide de 4 à 8 mg/kg du même produit qui normalement se montre fortement vasodilatateur ne provoque pas de réaction vasomotrice périphérique.

Il nous apparaît vraisemblable que l'organisme soit capable de transformer l'acide nicotinique en un produit inactif comme, par exemple, la trigonelline (*voir* 3, δ), ou en acide nicotinurique (acide glycylnicotinique) dont nous nous proposons d'étudier l'action vis-à-vis de l'acide nicotinique, ou bien encore en une substance qui se montre inhibitrice comme l'amide ou le N_1-méthylnicotinamide (*voir* 1).

(*) Séance du 23 mai 1960.

(¹) H. GIONO, *Thèse de Doctorat en Pharmacie*, 1950; *Thèse de Doctorat ès sciences*, 1956; L. CHEVILLARD et H. GIONO, *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 238 et *Actualités pharmacologiques*, 12ᵉ série, Masson, Paris, 1959, p. 144; H. GIONO et L. CHEVILLARD, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1918.

(²) D. BOVET et F. BOVET-NITTI, *Structure et activité pharmacodynamique des Médicaments du système végétatif*, Karger, Bâle, 1948, p. 44; R. F. FURGOTT, *Pharmacol. Rev.*, 7, 1955, p. 249; C. W. WINDER, M. M. ANDERSON et H. C. PARKE, *J. Pharmacol. exp. Therap.*, 93, 1948, p. 63; A. HORITA, T. C. WEST et J. M. DILLE, *J. Pharmacol. exp. Therap.*, 108, 1953, p. 225; G. VALETTE et C. MASSE, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 260.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie biochimique,*
École pratique des Hautes Études, Collège de France, Paris.)

VIROLOGIE. — *Évolution de la septicémie virale au cours de la fièvre aphteuse du Cobaye.* Note (*) de Mme **Léone Dhennin**, MM. **Maurice Thely**, **Louis Dhennin** et **Jean Choay**, transmise par M. Gaston Ramon.

Au cours de l'évolution de la fièvre aphteuse expérimentale du Cobaye, le virus apparaît dans le sang au cours des 45 s qui suivent l'inoculation virulente; le virus présent dans le sang à ce moment est capable de provoquer des lésions de généralisation chez des animaux privés du point d'inoculation par amputation.

Pendant la première période de l'infection aphteuse chez le Bovin, le sang est virulent [Hecker (1)] principalement aux périodes d'ascension de la courbe thermique [Cosco et Aguzzi (2)].

Chez le Cobaye, des recherches effectuées par la Commission Royale Anglaise (3), par Vallée, Carré, Rinjard (4) au Laboratoire National de Recherches vétérinaires et par Waldmann (5) en Allemagne ont montré que le virus se retrouve dans le sang dans la majorité des cas dès la 14e heure et parfois même dès la 8e heure.

Ayant constaté au cours d'une étude précédente (6) que le virus aphteux est présent dans le sang du Cobaye dès la 2e minute après l'inoculation virulente jusqu'au-delà de la 72e heure, nous avons voulu préciser le moment d'apparition et de disparition du virus ainsi que l'évolution de son titre comparativement à celui des lésions aphteuses.

Le virus employé est la souche « O » Vallée d'origine bovine, adaptée au Cobaye par passages successifs; son titre est de 10^{-9} (à raison de 0,25 ml par cobaye). Un lot de 30 cobayes a été inoculé par la voie intradermique dans le coussinet plantaire gauche avec 0,25 ml de virus dilué au 1/100e, c'est-à-dire 10^{7} fois la dose infectante. Une telle inoculation provoque régulièrement l'apparition d'aphtes primaires en moins de 24 h et des lésions de généralisation en moins de 48 h.

Des ponctions cardiaques de sang ont été effectuées à partir de l'inoculation virulente aux différents temps indiqués sur le tableau. Pour chaque titrage le sang de cinq cobayes mélangé, puis défibriné par agitation avec des billes de verre et filtré sur gaze est amené avec de l'eau bidistillée à différentes dilutions. Chacune de ces dilutions est inoculée à raison de 0,25 ml dans le coussinet plantaire de trois cobayes par la voie intradermique. Le titre est, après lecture des résultats, calculé par la méthode des totaux cumulatifs de Reed et Muench (7). Des titrages ont été également effectués sur les lésions aphteuses des cobayes.

Les résultats obtenus dans les conditions expérimentales ci-dessus, sont résumés dans le tableau (I).

L'examen de ce tableau montre que le virus apparaît dans le sang circulant dès les premières secondes qui suivent l'inoculation du virus. Vers la 30e minute son titre commence à augmenter, reste stable jusqu'au-

delà de la 12e heure, s'élève rapidement pour atteindre un maximum situé entre la 24e et la 48e heure puis diminue; le sang perd sa virulence entre la 72e et la 96e heure. On constate également qu'au moment où le sang n'est plus virulent les aphtes tant primaires que secondaires ont encore une virulence notable. L'étude de cette absence de parallélisme de la virulence entre le sang et les aphtes fait l'objet de travaux en cours.

TABLEAU I.

Temps du prélèvement après l'inoculation virulente.	Titre de la virulence.		
	Sang.	Aphtes primaires.	Aphtes secondaires.
45 s (*)	1		
2 mn	1		
5 »	1	–	
15 »	1/10		
30 »	1/50		
1 h	1/60		
2 »	1/80	–	
3 »	1/80	–	
4 »	1/25		
5 »	1/80		
6 »	1/80	–	
12 »	1/80	–	–
18 »	1/500	$10^{-8,9}$	–
24 »	1/800	–	
48 »	1/500	$10^{-6,5}$	10^{-6}
72 »	1/80	10^{-5}	$10^{-4,7}$
96 »	0	10[illegible]	10[illegible]
120 »	0	10^{-2}	$10^{-2,5}$
144 »	0	0	10^{-2}
168 »	0	0	0

(*) Le sang prélevé à 45 s ne provoque que l'apparition d'un aphte primaire tardif, on retrouve ici l'effet de doses infectantes minimales. Le sang prélevé aux temps suivants entraîne une maladie généralisée.

Pour compléter notre étude nous avons recherché si la faible quantité de virus qui passe dans le sang circulant dès l'inoculation intradermique était capable de provoquer une maladie généralisée. Pour cela nous avons supprimé le lieu de développement initial du virus c'est-à-dire le coussinet plantaire inoculé : neuf cobayes ont reçu la même suspension de virus dans le coussinet plantaire gauche; quatre d'entre eux ont servi de témoins. Chez les cinq autres nous avons amputé sous anesthésie la patte inoculée au niveau de l'articulation tibio-métatarsienne, 2 à la 45e seconde, 1 à la 2e minute, 1 à la 5e minute et 1 à la 10e minute après l'injection virulente. Ces cobayes ont montré comme les témoins des lésions de généralisation.

Cette expérience confirme que le virus passe dans le sang dès la 45e seconde, elle prouve qu'à ce moment il s'y trouve en quantité suffisante pour entraîner une maladie généralisée.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) HECKER, *Congrès Inter. de Med. Vet.*, Baden-Baden, 1899, p. 356-365.
(2) G. COSCO et A. AGUZZI, *Rev. Gen. Med. Vet.*, 27, 1918, p. 235-240.
(3) *First Progress Report of the Foot-and-Mouth Disease*, Research Committee, Londres, 1925.
(4) H. VALLÉE, H. CARRÉ et P. RINJARD, *C. R. Soc. Biol.*, 98, 1928, p. 1187-1188.
(5) O. WALDMANN, *Bull. Off. Int. Epiz.*, 1, 1928, p. 518-533.
(6) J. CHOAY, L. DHENNIN, M. THELY et L. DHENNIN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2296.
(7) L. T. REED et H. MUENCH, *Amer. J. Hyg.*, 27, 1938, p. 493.

CARCINOLOGIE. — *Influence de la cortisone sur le délai de cancérisation du foie chez le Rat normal ou surrénaloprive.* Note (*) de Mme **Édith Chany** et M. **Jacques Boy**, présentée par M. Robert Courrier.

On a étudié les effets de la cortisone sur la vitesse de cancérisation du foie chez le Rat ingérant un régime carcinogène. La cancérisation est toujours fortement accélérée par l'hormone quel que soit le sexe de l'animal; en sa présence l'effet bénéfique de la surrénalectomie est annulé. L'évolution et les caractères morphologiques des néoplasmes, toujours contrôlés sont décrits par ailleurs.

La cortisone a fait l'objet de nombreuses publications dans le domaine de la cancérologie. L'accord est fait en ce qui concerne l'action bénéfique de cette hormone sur les tumeurs lymphoïdes, mais en ce qui concerne les épithéliomas, les opinions sont contradictoires. Ceci tient, pensons-nous, aux effets parfois opposés de la cortisone sur le processus de cancérisation d'une part, sur l'évolution de la tumeur, de l'autre. Cette opposition ressort nettement des recherches que nous avons poursuivies sur l'hépatome expérimental du Rat. Elles sont exposées dans cette Note en ce qui concerne le délai d'apparition de la tumeur, dans une Note suivante on décrira les caractères morphologiques spécifiques des hépatomes obtenus chez le Rat ingérant de la cortisone.

Deux publications seulement concernent l'effet de cette hormone sur le cancer du foie chez le Rat. Le travail de Robertson et coll. [1] comporte un très petit nombre d'animaux et ses résultats sont peu nets. Dans son Mémoire, Hoch Ligeti [2] conclut à une accélération (non chiffrable) de l'apparition de l'hépatome chez les animaux ayant reçu des injections de cortisone. On peut regretter qu'aucun examen histologique ne soit mentionné et que les documents macroscopiques soient peu convaincants : aucune tumeur n'est visible sur les clichés.

Bien que l'ensemble de nos recherches ne soit pas achevé, nous résumerons ici les premiers résultats qui nous semblent démonstratifs. Les expériences concernent le rat Wistar; les animaux âgés de 4 mois appartiennent à deux souches différant entre elles par l'aptitude des surrénaloprives à développer des glandes accessoires. Le régime adopté est, dans ces expériences, celui de Miller [3] qui contient 12 % de caséine, 1 % de *p*-diméthylaminoazobenzène (DAB) et provoque une cancérisation relativement rapide du foie. La cortisone est introduite dans le régime à raison de 125 mg/kg, ce qui, pour l'homme représenterait une dose quotidienne de 60 mg environ (10 g de régime par rat correspondant à environ 500 g pour l'homme de 60 kg). Les rats de certains lots sont surrénalectomisés juste avant d'être mis au régime. Les rats opérés reçoivent comme boisson une solution de ClNa à 9 ‰.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous. Dans tous les

cas, l'examen anatomopathologique a confirmé qu'il s'agit bien de tumeurs malignes.

		Normaux.				Surrénalectomisés.			
		0 Cortisone (32 rats).		+ Cortisone (23 rats).		0 Cortisone.		+ Cortisone (24 rats).	
		(1).	(2).	(1).	(2).	(1).	(2).	(1).	(2).
Souche Commentry	♀........	5e mois	0/2	4e mois	0/8	–	–	4e mois	0/1
		6e »	0/7	5e »	5/6 +	–	–	5e »	4/4 +
		8e »	0/9	7e »	9/9 ++	–	–	6e »	13/3 ++
		11e »	6/12	–	–	–	–	7e »	6/6 +++
Souche Wag	♀........	5e au 6e mois	20/21	–	–	8e au 9e mois	3/3	6e »	3/3
	♂........	9e »	7/9	–	–	8e au 9e mois	3/3	6e »	3/3

(1) Temps écoulé jusqu'au moment du sacrifice.
(2) Nombre d'hépatomes sur nombre de rats sacrifiés.
(+) Le nombre de + indique l'état d'évolution des tumeurs.

Discussion des résultats. — Une remarque préliminaire doit être faite avec nos races de rats : les délais d'apparition de l'hépatome sont nettement plus longs que ceux observés par Miller avec ce même régime.

Nous commenterons séparément les faits concernant les deux souches de rats :

1° *Rats Wistar* (*souche Commentry-Théraplix*). — Ayant mis antérieurement en évidence le retard très grand apporté par la surrénalectomie à l'apparition de l'hépatome chez les femelles de cette souche ([4]), nous avons ici utilisé uniquement des femelles réparties en trois lots, le premier constitué par les témoins non opérés et sans cortisone, les deux autres par des femelles surrénaloprives ou pas, recevant toutes de la cortisone. On constate que chez les témoins les hépatomes apparaissent au 11e mois et seulement chez 50 % des animaux. Lorsque les rattes ingèrent quotidiennement la cortisone, les nodules tumoraux sont nettement formés dès le 5e mois, qu'il s'agisse d'animaux, ayant ou pas, subi l'ablation des surrénales. Donc l'effet bénéfique de la surrénalectomie disparaît totalement du fait de l'action accélératrice de la cortisone. D'autre part, en sacrifiant les animaux des deux lots soumis à la cortisone, après 5, 6 ou 7 mois, on constate que le nombre et la taille des nodules cancéreux augmente avec le temps, le diamètre des nodules ne dépassant jamais une taille limite.

La cortisone favorise les infections, l'animal étant dans un état de moindre résistance, nous avons ainsi été amenés à sacrifier un lot de 11 femelles non opérées, après 3 mois et 15 jours seulement d'ingestion du régime. L'examen histologique des foies a révélé, dès ce stade, dans 3 cas sur 11, de petits noyaux cancéreux non visibles à l'autopsie, alors que chez les témoins sans cortisone, même au 9e mois, aucune anomalie du parenchyme n'a pu être mise en évidence.

2° *Rats Wistar* (*souche Wag-Gif*). — Cette souche après surrénalectomie développe rarement des glandes accessoires, nous avons dû pour obtenir six mâles et six femelles opérer respectivement 84 et 174 animaux : la mort se produit au cours du 1er mois qui suit l'opération, la cortisone est sans action à cet égard. Pour chaque sexe, nous avions trois lots d'animaux : surrénalectomisés, recevant ou pas la cortisone et lot témoin d'animaux non opérés ne recevant pas cette hormone. On constate une cancérisation nettement plus rapide pour le foie de la Ratte que pour celui du Rat, 6 au lieu de 9 mois. D'autre part, la femelle Wag présente des hépatomes bien plus tôt que la femelle Commentry : dès le 6e au lieu du 11e mois. La surrénalectomie est sans effet sur le délai d'apparition du cancer du foie chez le mâle, l'allonge de 50 % chez la femelle, il s'ensuit que pour les animaux des deux sexes surrénalectomisés, le délai est le même. La cortisone accélère la cancérisation de façon analogue chez tous les animaux, quel que soit leur sexe; les nodules tumoraux sont très visibles dès le 6e mois.

La complexité des interactions entre hormones sexuelles et corticostéroïdes ressort de l'important Mémoire publié en 1953 par Robert Courrier, elle permet de comprendre les difficultés d'interprétation de l'ensemble des résultats que nous avons acquis ces dernières années, sur l'influence exercée par le régime, la souche, le sexe, l'ablation de certaines glandes endocrines, sur la cancérisation du foie chez le Rat.

Conclusion. — Chez le Rat Wistar soumis à un régime carcinogène, pauvre en protéines (12 %) et contenant du DAB, l'ingestion quotidienne de cortisone accélère toujours la transformation de la cellule hépatique normale en cellule cancéreuse, qu'il s'agisse de rats mâles ou femelles, d'animaux surrénaloprives ou pas ([5]).

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) C. H. Robertson, M. A. O'Neal, A. C. Griffin et H. L. Richardson, *Cancer Research*, 13, 1953, p. 776-779.

([2]) C. Hoch Ligeti, *Cancer Research*, 15, 1955, p. 1633-1636.

([3]) E. C. Miller, J. A. Miller, B. E. Kline et H. E. Rusch, *J. Exper. Med.*, 88, 1948, p. 89-98.

([4]) E. Chany, C. Aujard et J. Boy, *C. R. S.*, B, 152, 1958, p. 275-277.

([5]) Ce travail a bénéficié de l'aide d'une subvention de la Caisse des Dépôts et Consignations.

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse du C. N. R. S., 16 bis, avenue Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.*)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National français de Géodésie et Géophysique, la délégation française à l'Assemblée générale de l'Union Géodésique et Géophysique Internationale, qui se tiendra à Helsinki, du 25 juillet au 6 août 1960, est ainsi composée :

Section des Triangulations : MM. Georges Poivilliers et Pierre Tardi, Membres de l'Académie; MM. Loïc Cahierre, Georges Laclavère, Jean Levallois, Armand Rumeau, Nicolas Stoyko, Jean Vignal;

Section de Gravimétrie : M. André Danjon, Membre de l'Académie; Mlle Suzanne Coron, MM. Bernard Decaux, Jean Goguel, Jean Lagrula;

Section de Séismologie : MM. Gaston Grenet, J.-Maurice Guérin, Mme Yvonne Labrouste, MM. Léon Migaux, Jean Rothé;

Section de Météorologie et Physique de l'atmosphère : MM. Henri Dessens, Jean Gallavardin, Paul Queney, Étienne Vassy;

Section de Géomagnétisme et Aéronomie : M. Alexandre Dauvillier, Correspondant de l'Académie; MM. Daniel Barbier, Jean Coulomb, Robert Genty, Émile Thellier, Mme Arlette Vassy;

Section d'Océanographie physique : MM. André Gougenheim, Henri Lacombe, Yves Le Grand, Vsévolod Romanescu;

Section de Volcanologie : MM. Bernard Geze, Louis Glangeaud;

Section d'Hydrologie scientifique : MM. Gaston Remenieras, Henri Schoeller, Louis Serra, Auguste Vibert.

L'ensemble de la délégation sera placée sous la présidence de M. Pierre Tardi, Membre de l'Académie.

Sur la proposition d'une Commission composée de MM. **Albert Caquot**, **René Souèges**, **Roger Heim**, **Henri Humbert**, **Philibert Guinier**, **Clément Bressou**, l'Académie émet le vœu suivant concernant la protection de la Forêt de Fontainebleau :

« L'Académie des Sciences,

« Vu les vœux qu'elle a émis précédemment les

« 14 février 1955,
« 19 mars 1956,
« 25 février 1957,
« 4 décembre 1957,

à propos du tracé de l'autoroute du Sud à travers la forêt de Fontainebleau,

« prenant acte des efforts déjà manifestés par les pouvoirs publics en faveur d'une amélioration de mesures dont la stricte application compromettrait gravement l'intégrité d'un massif considéré comme l'un des sanctuaires naturels les plus riches du monde,

« persuadée cependant que la construction préconisée de tunnels ou de ponts à travers l'autoroute ne saurait conduire à faciliter le passage volontaire du gibier, mais plutôt à favoriser le braconnage dont ce dernier peut être l'objet, et que d'ailleurs ce souci ne s'applique qu'à l'un des problèmes mineurs soulevés par la construction projetée,

« que l'argument d'ordre touristique tiré de la traversée par les automobilistes du massif des Trois Pignons, étant donné que toute jonction touristique doit être distincte de la voie à circulation rapide, ne saurait suffire à négliger, si cette amputation était réalisée, les méfaits définitifs qu'éprouveraient les équilibres et les microclimats au sein desquels faune et flore ont trouvé refuge,

« que d'ailleurs la construction d'ouvrages d'art importants dans la zone de Milly-Le Vaudoué-Achères-Arbonne conduirait à saccager un site grandiose,

« Émet une fois encore, en toute conscience et avec une particulière insistance, le vœu

« que le projet établi par les services publics tienne compte de la proposition formulée et précisée par les naturalistes et les groupements scientifiques français et internationaux afin que le tracé contourne à l'ouest le massif de Fontainebleau, respectant ainsi l'intégrité de cet ensemble, soit en suivant la route 448, ou toute autre ligne dont La Chapelle-la-Reine pourrait marquer une étape,

« que ce projet ne soit influencé par aucune considération d'intérêt particulier,

« souhaite enfin qu'à la faveur du projet de loi déposé actuellement au Parlement sur les Parcs Nationaux, l'ensemble du massif de Fontainebleau, antique forêt de Bière, soit proclamé Parc National intangible, dont la persistance sauvegarderait en outre le maintien des conditions climatiques auxquelles l'Ile-de-France est soumise et dont la capitale et ses habitants, devant l'aggravation des pollutions qui les menacent, mesurent plus que jamais l'importance. »

Ce vœu sera communiqué aux autres Académies en vue d'une transmission commune à M. le Président de la République.

La séance est levée à 16 h 45 m.

R. C.